

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-069156

(43)Date of publication of application : 07.03.2003

(51)Int.Cl.

H01S 5/323  
G23C 16/34  
H01L 21/205  
H01L 33/00

(21)Application number : 2001-259254

(71)Applicant : SHARP CORP  
SUMITOMO ELECTRIC IND LTD

(22)Date of filing : 29.08.2001

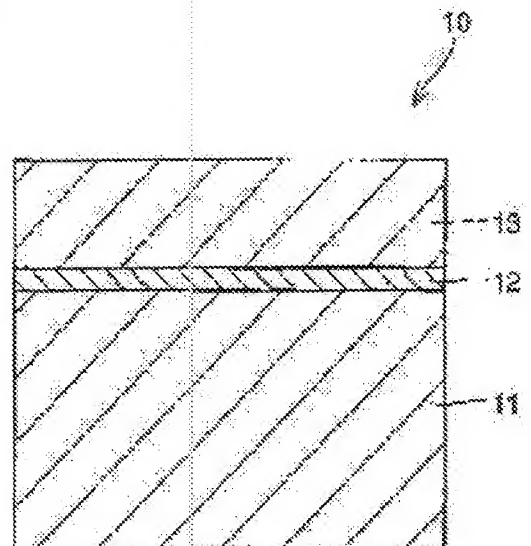
(72)Inventor : YUASA TAKAYUKI  
UEDA YOSHIHIRO  
TSUDA YUZO  
OGAWA ATSUSHI  
ARAKI MASAHIRO  
MOTOKI KENSAKU

(54) NITRIDE COMPOUND SEMICONDUCTOR LAMINATE, LIGHT-EMITTING DEVICE, OPTICAL PICKUP SYSTEM, AND MANUFACTURING METHOD OF NITRIDE COMPOUND SEMICONDUCTOR LAMINATE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a nitride compound semiconductor laminate that is useful to a light-emitting device such as a semiconductor laser and a light-emitting diode.

SOLUTION: In a nitride compound semiconductor laminate 10, a middle layer 12 of a nitride compound semiconductor containing carbon as impurities is formed on a first crystal layer 11 comprising a nitride compound semiconductor, and a second crystal layer 13 comprising the nitride compound semiconductor is formed on the middle layer 12. The nitride compound semiconductor is GaN or the like. Typically, the first crystal layer 11 is a single crystal layer, and the second one 13 is an epitaxial growth layer. The surface of the crystal layer 13 is extremely smooth, and contributes to the improvement of characteristics in a light-emitting device.



## \* NOTICES \*

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

## CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] It is directly formed on the 1st crystal layer that consists of nitrogen compound semiconductors, and

said 1st crystal layer, And nitrogen compound semiconductor laminated material provided with the 2nd crystal layer that is directly formed on an interlayer who consists of a nitrogen compound semiconductor which contains carbon as an impurity, and said interlayer, and consists of nitrogen compound semiconductors.

[Claim 2]The nitrogen compound semiconductor laminated material according to claim 1 in which said interlayer's thickness is characterized by not less than 5-nm being 500 nm or less.

[Claim 3]The nitrogen compound semiconductor laminated material according to claim 1 in which said interlayer's thickness is characterized by not less than 10-nm being 200 nm or less.

[Claim 4]Nitrogen compound semiconductor laminated material given in any 1 paragraph of claims 1-3, wherein concentration of said carbon in said interlayer of more than  $5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  is below  $5 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ .

[Claim 5]Said 1st crystal layer is what uses gallium and nitrogen as the main ingredients, Nitrogen compound semiconductor laminated material given in any 1 paragraph of claims 1-4, wherein said interlayer's nitrogen compound semiconductor is chosen from a group which consists of GaN and aluminum<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N ( $0 < x < 1$ ).

[Claim 6]Nitrogen compound semiconductor laminated material given in any 1 paragraph of claims 1-4 which said 1st crystal layer uses gallium and nitrogen as the main ingredients, and is characterized by said interlayer's nitrogen compound semiconductor being aluminum<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N ( $0 < x < 0.3$ ).

[Claim 7]Nitrogen compound semiconductor laminated material given in any 1 paragraph of claims 1-6, wherein said 2nd crystal layer is an epitaxial growth layer.

[Claim 8]The nitrogen compound semiconductor laminated material according to claim 7 being an epitaxial wafer for forming an element on it.

[Claim 9]The nitrogen compound semiconductor laminated material according to claim 8, wherein surface roughness Ra of said 2nd crystal layer is 30 nm or less.

[Claim 10]A light emitting device equipping a laminated-structure thing for producing optical power from electric power which is formed on nitrogen compound semiconductor laminated material given in any 1 paragraph of claims 1-7, and said 2nd crystal layer, and consists of nitrogen compound semiconductors, and said laminated-structure thing with an electrode for supplying electric power.

[Claim 11]The light emitting device according to claim 10 being a semiconductor laser.

[Claim 12]An optical pickup system equipping an optical system with the light emitting device according to claim 11 as a device for supplying light.

[Claim 13]A supply source of the 3rd group element [ in / to a 1st crystal layer top which consists of nitrogen compound semiconductors / a carbonaceous supply source and the periodic table ], And suspend supply of a supply source to the 1st process of forming a nitrogen compound semiconductor which contains carbon as an impurity and a supply source of said carbon of nitrogen, and said 1st process is followed, A manufacturing method of nitrogen compound semiconductor laminated material provided with the 2nd process of forming the 2nd crystal layer that consists of nitrogen compound semiconductors from a supply source of the 3rd group element in the periodic table, and a supply source of nitrogen.

[Claim 14]The manufacturing method according to claim 13, wherein said 1st process and said 2nd process are performed by metal-organic chemical vapor deposition.

---

[Translation done.]

#### \* NOTICES \*

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

#### DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention]This invention relates to the manufacturing method of the optical pickup system which

uses the light emitting device which uses the laminated material which consists of nitrogen compound semiconductors, and this laminated material, and this light emitting device, and this laminated material.

[0002]

[Description of the Prior Art] Research and development of a light emitting device and a high power device are progressing using the characteristic of a nitrogen compound semiconductor. For example, in the case of a light emitting device, a light emitting device with wide width from purple to orange can be technically obtained by adjusting the presentation of the nitrogen compound semiconductor to be used. In recent years, using the characteristic of a nitrogen compound semiconductor, utilization of a blue light-emitting diode and a green light emitting diode is made, and the blue-purple color semiconductor laser has been developed as a semiconductor laser element.

[0003] When manufacturing a nitrogen compound semiconductor film, substrates, such as sapphire, SiC, a spinel, Si, GaAs, and GaN, are used as a substrate. For example, when using sapphire as a substrate, before growing a GaN film epitaxially, the buffer layer of GaN or AlN is beforehand formed on a substrate at low temperature (500 °C ~ 600 °C).

Then, if temperature up of the substrate is carried out to an elevated temperature (1000 °C ~ 1100 °C) and a nitrogen compound semiconductor film is grown epitaxially, the thing with a sufficient surface state acquired for a good crystal structurally and electrically is known.

When using SiC as a substrate, it is known that it is good to use a thin AlN film as a buffer layer at the temperature which grows epitaxially.

[0004] However, if substrates other than a nitrogen compound semiconductor are used, many defects exist in the nitrogen compound semiconductor manufactured by the difference of a coefficient of thermal expansion from the nitrogen compound semiconductor film and substrate which grow, and the difference in a grating constant. The defect density also becomes abbreviation  $2 \times 10^7 \text{ cm}^{-2} \sim 1 \times 10^9 \text{ cm}^{-2}$  in total. The rearrangement of such a large number carries out the trap of the carrier which controls electrical conduction in semiconductor membrane, for example, spoiling the electrical property of the manufactured film is known, and also causing the fall of a life is known in light emitting devices, such as laser which sends a high current. Therefore, in order to reduce a lattice defect and to make an electrical property good, using techniques, such as hydride vapor phase growth (H-VPE), a high voltage synthetic method, the sublimating method, the thick film of nitrogen compound semiconductors, such as GaN, is formed, and to use this thick film as a substrate is tried.

[0005]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, on the substrate (it is hereafter called a nitrogen compound semiconductor board) obtained from the thick film of a nitrogen compound semiconductor, if the crystal of a nitrogen compound semiconductor is newly grown up, the surface smoothness of a crystal surface may worsen as compared with the original substrate face. This originates in the surface state of a nitrogen compound semiconductor board. It is known that the surface of a thick nitrogen compound semiconductor film may have very small quantity gap in c shaft orientations and a shaft orientations. Therefore, if the crystal of a nitrogen compound semiconductor is grown up on a nitrogen compound semiconductor board, the stable side of crystal growth comes to be formed in the direction which is delicately different in many fields, and it can become a cause which spoils the surface smoothness of a growth film. Distribution with luminescence intensity remarkable in a field may generate the light emitting device whose surface surface smoothness is not good. In the optical pickup system which the threshold current of the oscillation start became high in the laser device, or used the laser device according to such distribution, the phenomenon in which a far field pattern or a near-field pattern is not stabilized may arise.

[0006] One purpose of this invention is to provide the laminated material of a nitrogen compound semiconductor with the flat surface.

[0007] The further purpose of this invention is to provide light emitting devices, such as a semiconductor laser and a light emitting diode, with useful nitrogen compound semiconductor laminated material.

[0008] The further purpose of this invention is to provide the light emitting device whose characteristic improved. The further purpose of this invention is to provide the optical pickup system whose performance improved.

[0009] The further purpose of this invention is to provide the method for forming a flat crystal layer on the crystal of a nitrogen compound semiconductor.

[0010]

[Means for Solving the Problem] In order to solve an aforementioned problem, when growing a nitrogen compound semiconductor epitaxially on a substrate, it is necessary to unify a stable crystal face individually generated from an infinitesimal area in this board to a uniform direction. When this invention persons grew up a crystal layer of a nitrogen compound semiconductor on a substrate to this technical problem via a nitrogen compound semiconductor layer by which carbon was doped, it finds out that a crystal layer which has the very flat surface



is obtained, and came to complete this invention.

[0011] It is provided by nitrogen compound semiconductor laminated material by this invention, and this laminated material, it has the 2nd crystal layer that is directly formed on an interlayer who consists of a nitrogen compound semiconductor which is directly formed on the 1st crystal layer that consists of nitrogen compound semiconductors, and the 1st crystal layer, and contains carbon as an impurity, and an interlayer, and consists of nitrogen compound semiconductors.

[0012] In laminated material by this invention, as for an interlayer's thickness, not less than 5 nm 500 nm or less is preferred, and not less than 10 nm its 200 nm or less is more preferred. As for concentration of carbon in an interlayer, it is preferred that more than  $5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  is below  $5 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ .

[0013] In this invention, the 1st crystal layer can use gallium and nitrogen as the main ingredients. In this case, as for an interlayer's nitrogen compound semiconductor, it is preferred to have been chosen out of a group which consists of GaN and aluminum<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N ( $0 \leq x \leq 1$ ). In AlGaIn, an interlayer's nitrogen compound semiconductor has more preferred aluminum<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N ( $0 \leq x \leq 0.3$ ). In these nitrogen compound semiconductors, carbon can be added efficiently.

[0014] Typically in laminated material by this invention, the 2nd crystal layer is an epitaxial growth layer. Laminated material of this invention may be provided as an epitaxial wafer for forming an element on it. In laminated material or an epitaxial wafer, surface roughness Ra of the 2nd crystal layer is 30 nm or less typically.

[0015] A laminated-structure thing for producing optical power from electric power which a light emitting device is provided by this invention, and this light emitting device is formed on the 2nd [ of nitrogen compound semiconductor laminated material mentioned above and this laminated material ] crystal layer, and consists of nitrogen compound semiconductors, and a laminated-structure thing are equipped with an electrode for supplying electric power. This light emitting device is a semiconductor laser, for example.

[0016] An optical pickup system is provided by this invention, and this system is provided with a light emitting device by this invention, especially a semiconductor laser as a device for supplying light to an optical system.

[0017] A manufacturing method of nitrogen compound semiconductor laminated material is provided by this invention. This manufacturing method on the 1st crystal layer that consists of nitrogen compound semiconductors A carbonaceous supply source, From a supply source of the 3rd group element in the periodic table, and a supply source of nitrogen, suspend supply of a supply source of the 1st process of forming a nitrogen compound semiconductor which contains carbon as an impurity, and this carbon, and the 1st process is followed, It has the 2nd process of forming the 2nd crystal layer that consists of nitrogen compound semiconductors from a supply source of the 3rd group element in the periodic table, and a supply source of nitrogen. As for the 1st process and 2nd process, in this manufacturing method, it is preferred to be carried out by metal-organic chemical vapor deposition.

[0018]

[Embodiment of the Invention] Typically, the laminated material by this invention has structure as shown in drawing 1. In the nitrogen compound semiconductor laminated material 10, on the 1st crystal layer 11 that consists of nitrogen compound semiconductors, the interlayer 12 of the nitrogen compound semiconductor which contains carbon as an impurity is formed, and the 2nd crystal layer 13 that consists of nitrogen compound semiconductors is formed on it. The interlayer 12 is in contact with both 1st and 2nd crystal layers. Generally, the interlayer 12 is thinner than the 2nd crystal layer 13. The interlayer 12 has contributed the surface of the 2nd crystal layer 13 to making it smooth so that it may explain below. Typically, the 1st crystal layer is a single crystal layer, and the 2nd crystal layer is an epitaxial growth layer.

[0019] In the laminated material by this invention, the 1st crystal layer may be a nitrogen compound semiconductor board, and may be formed on the substrate of others, such as sapphire. When the 1st crystal layer forms a substrate, the thickness is 20~2000 micrometers, for example, and is 100~500 micrometers preferably. On the other hand, when the 1st crystal layer is formed in other substrates, such as sapphire, the thickness is 3~500 micrometers, for example, and is 10~200 micrometers preferably. The 1st crystal layer can be formed from gallium nitride (GaN), indium nitride (InN), aluminum nitride (AlN), InGaIn, AlGaIn, InGaIn, etc. Typically, the 1st crystal layer uses gallium and nitrogen as the main ingredients. Especially GaN is preferred to the 1st crystal layer. AlGaIn, InGaIn, InGaAlN, etc. have the nitrogen compound semiconductor with which a part of Ga in GaN was replaced by both aluminum, In, or them as a desirable material of the 1st crystal layer. The 1st crystal layer may contain the impurity of the suitable conductivity type (typically n type) by suitable density.

[0020] In the laminated material by this invention, the interlayer who consists of a nitrogen compound semiconductor which doped carbon has played the role which makes flat the surface of the 2nd crystal layer formed on it. If the 2nd crystal layer is provided on the 1st crystal layer via this interlayer, the stable crystal face generated in an infinitesimal area, respectively can be unified, and the surface of the 2nd crystal layer can



be made flat. The very flat surface hung down even if it originates in this interlayer so that it may mention later reduces emission unevenness in a light emitting device, and may bring about a uniform luminescent characteristic and strong luminescence intensity.

[0021] In the nitrogen compound semiconductor which forms an interlayer,  $\text{GaN}$ , aluminum $_x$ Ga $_{1-x}$ N ( $0 < x < 1$ ),

There are  $\text{In}_y\text{Ga}_{1-y}\text{N}$  ( $0 < y < 1$ ),  $\text{AlN}$ ,  $\text{InN}$ ,  $\text{In}_x\text{Ga}_y\text{aluminum}_{1-(x+y)}\text{N}$  ( $0 < x < 1$ ,  $0 < y < 1$ ,  $0 < x+y < 1$ ), etc.  $\text{GaN}$  and aluminum $_x$ Ga $_{1-x}$ N ( $0 < x < 0.3$ ) are more preferred as an interlayer's material. The laminated material or the

element structure thing which has the very flat surface can be obtained by using the nitrogen compound semiconductor of the suitable presentation for an interlayer so that it may mention later. In a light emitting device, the flat surface raises the homogeneity within a field of luminescence intensity, and raises luminescence intensity.

[0022] Drawing 2 shows the result of having analyzed the nitrogen compound semiconductor laminated material for a light emitting device according to secondary ion mass spectrometry (SIMS). In drawing 2, the peak expresses the portion of the interlayer who contains carbon as an impurity. Therefore, it goes, the right-hand side of a peak expresses the 1st crystal layer (for example,  $\text{GaN}$  board), and the left-hand side of the peak expresses the 2nd crystal layer (for example, nitrogen compound semiconductor layer for a light emitting device). Typically, the laminated material by this invention has the structure with which carbon concentration sandwiched the notably high interlayer from those layers between the 1st crystal layer and the 2nd crystal layer, as shown in drawing 2. It decreases as carbon concentration serves as a peak price in one position of the interlayers (for example, position of an interlayer's middle) in there typically as distribution of the carbon concentration in an interlayer is shown in drawing 2, and it goes to the 1st and 2nd crystal layers from the point, respectively. In this invention, although carbon concentration can call an interlayer a notably high layer compared with the 1st and 2nd crystal layers, the thickness may be difficult to specify as a value carried out clearly for distribution of carbon concentration. So, this specification defines the value calculated as follows as an interlayer's thickness. First, distribution of the carbon concentration to the depth as shown in drawing 2 by SIMS analysis is searched for. Subsequently, among the obtained charts, paying attention to the peak of carbon concentration, as shown in drawing 3, Peak width (half breadth)  $w$  of a portion which hits one half of the values of the maximum of a peak is defined as an interlayer's thickness (however, drawing 3 can define thickness from the width of the portion which hits one half of values according to this, also when the vertical axis shows the example which is a linear scale and is not a linear scale). The maximum of a peak is the height of the peak to a background.

[0023] In this invention, an interlayer's thickness is set up so that the crystallinity of the 2nd crystal layer can be kept good. An interlayer's thickness is generally 5 nm ~ 500 nm, and is 10 nm ~ 200 nm preferably. By using the interlayer who has the thickness of these within the limits, in an infinitesimal area, a crystal face can lessen effectively influence formed independently, and the smooth surface can be effectively brought about to the 2nd crystal layer. If the 2nd crystal layer is formed on the interlayer who has the thickness of these within the limits, good crystallinity and electrical property can be acquired. On the other hand, if an interlayer becomes extremely thin, the effect of bringing about the smooth surface by integration of a crystal face will become small. If an interlayer becomes extremely thick, the crystallinity of the 2nd crystal layer may worsen.

[0024] The concentration of the carbon contained in an interlayer has  $5 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$  ~ preferred  $5 \times 10^{21} \text{cm}^{-3}$ . Especially in an infinitesimal area, a crystal face can lessen effectively influence formed independently, and this density range can bring about the smooth surface to the 2nd crystal layer effectively.

[0025] In this invention, the 2nd crystal layer can be formed from gallium nitride ( $\text{GaN}$ ), indium nitride ( $\text{InN}$ ), aluminium nitride ( $\text{AlN}$ ),  $\text{InGaN}$ ,  $\text{AlGaIn}$ ,  $\text{InGaAlN}$ , etc. Typically, the 2nd crystal layer uses gallium and nitrogen as the main ingredients. Especially  $\text{GaN}$  is preferred to the 2nd crystal layer.  $\text{AlGaIn}$ ,  $\text{InGaIn}$ ,  $\text{InGaAlN}$ , etc. have the nitrogen compound semiconductor with which a part of  $\text{Ga}$  in  $\text{GaN}$  was replaced by both aluminum,  $\text{In}$ , or them as a desirable material of the 2nd crystal layer. The 2nd crystal layer may contain the impurity of the suitable conductivity type (typically n type) by suitable density. The thickness of the 2nd crystal layer is 0.1~10 micrometers, for example, and is 1~5 micrometers preferably.

[0026] Manufacture of an element can be provided with the nitrogen compound semiconductor laminated material by this invention as a useful wafer. In this case, the 2nd crystal layer is an epitaxial growth layer typically. Surface roughness  $R_a$  is less than 30 nm typically about the surface (surface of the 2nd crystal layer) of a wafer, and it is 20 nm or less preferably. The range of surface roughness  $R_a$  is 1~20 nm typically, and is 1~10 nm preferably. Surface roughness is arithmetical mean deviation of profile, and the length of measurement is 300 micrometers typically 100 micrometers ~ 1 mm here.  $R_a$  described by this example measured by performing a 300-micrometer scan using Dektak3ST of Sloan.

[0027] The nitrogen compound semiconductor laminated material by this invention can be used for various elements containing light emitting devices, such as a light emitting diode and a semiconductor laser, a power

device, etc. Typically in these elements, the nitrogen compound semiconductor laminated material by this invention constitutes a board part. The nitrogen compound semiconductor laminated material by this invention can raise the display flatness of an element surface by leaps and bounds, and, as a result, can improve the performance of an element.

[0028] Especially the light emitting device by this invention can have the light-emitting surface whose display flatness improved notably. In such a light emitting device, there is little emission distribution (emission unevenness) within a field, and it may have a uniform luminescent characteristic. In such a light emitting device, the loss in propagation of light can be reduced and threshold current density can be lowered. In particular, in a quantum well type light emitting device, the improvement in such the characteristic is remarkable, can be obtained, and can obtain stable and strong luminescence intensity. A light emitting device contains the arbitrary elements which bring about optical power. There are a light emitting diode, a semiconductor laser, etc. in a typical light emitting device. Typically, this invention is applied to double heterostructure laser, especially a quantum well laser.

[0029] Concretely, the light emitting device by this invention equips the laminated-structure thing for producing optical power from electric power which is formed on the nitrogen compound semiconductor laminated material mentioned above and its 2nd crystal layer, and consists of nitrogen compound semiconductors, and this laminated-structure thing with the electrode for supplying electric power. The laminated-structure thing for optical power contains a n type clad layer, an active layer, and a p type clad layer in double heterojunction structure. An active layer is a quantum well layer preferably. An electrode contains p electrode and n electrode. When using the nitrogen compound semiconductor laminated material by this invention as a substrate, an electrode (typically n electrode) can be formed on the surface of the 1st crystal.

[0030] The light emitting device by this invention, especially the semiconductor laser are useful to an optical pickup system. The optical pickup system which has the above-mentioned light emitting device as a device for supplying light to an optical system by this invention concretely is provided. An optical system includes a suitable element according to a use. For example, an optical system contains the collimating lens which receives the light from a semiconductor laser, a diffraction grating, a polarization beam splitter, 1/4 wavelength plate, an object lens, and a photodetector. The usual thing can be used for an optical system. In an optical pickup system, the semiconductor laser (for example, semiconductor laser which has a cleavage plane) by this invention can form the stable far field pattern and near-field pattern of the characteristic, and can raise reading and the writer-in accuracy of a system.

[0031] The nitrogen compound semiconductor laminated material by this invention is especially effective when the thickness of the 1st crystal layer exceeds 100 micrometers. The minute crack generated at the time of manufacture and the concentrated rearrangement may exist in a nitrogen compound semiconductor board (the 1st crystal layer) with greater than 100 micrometers in thickness mostly. The experiment of this inventions showed that the interlayer containing carbon could reduce notably the influence of a minute crack or the 2nd crystal layer on a rearrangement.

[0032] The nitrogen compound semiconductor laminated material by this invention is especially effective to the 1st crystal layer formed with vapor phase growth. The unevenness whose surface roughness Ra exceeds 50 nm may exist in the surface of the thick nitrogen compound semiconductor formed by vapor phase growth, such as the H-VPE method and the MOCVD method. In the process in which a thick film is obtained, this unevenness originates in a nitrogen compound semiconductor molecule condensing in the gaseous phase. When the crystal layer of a nitrogen compound semiconductor is directly formed on the surface which has unevenness, this unevenness is reflected in the surface of the crystal layer obtained as it is, or this unevenness is amplified and it may appear. The experiment of this inventions showed that the interlayer containing carbon reduced the influence of such unevenness notably.

[0033] The nitrogen compound semiconductor laminated material by this invention can be prepared by the following processes. First, the nitrogen compound semiconductor which contains carbon as an impurity is formed on the 1st crystal layer that consists of nitrogen compound semiconductors from the supply source of the 3rd group element in a carbonaceous supply source and the periodic table, and the supply source of nitrogen. The 1st crystal layer may be the nitrogen compound semiconductor board manufactured by vapor phase growth etc., and may be formed on the substrate of others, such as sapphire. A carbonaceous supply source and the supply source of the 3rd group element can be used as the compound which can emit an element corresponding by a pyrolysis, respectively, for example, an organic compound, a halogenide, and a hydride. the compound to which the supply source of nitrogen can supply N by a pyrolysis — it can be preferably considered as ammonia ( $\text{NH}_3$ ).

Of this process, a carbon dope nitrogen compound semiconductor layer is formed on the 1st crystal layer. Carbonaceous doping concentration can be adjusted with the amount of supply and temperature of a carbon source. Subsequently, succeeding this process, supply of a carbon source is suspended and the 2nd crystal layer



that consists of nitrogen compound semiconductor is formed from the supply source of the 3rd group element, and the supply source of nitrogen. Although it is preferred that it is the same as the time of formation of a carbon doped layer as for the supply source of the 3rd group element, and/or the supply source of nitrogen, they may differ. The supply source of the 3rd different group element may be added. The 3rd typical group element used is Ga, aluminum, and In. As for these processes, it is preferred to carry out by metal-organic chemical vapor deposition.

[0034] Hereafter, this invention is explained still in detail based on an example. In the example of this invention, a nitrogen compound semiconductor board can be manufactured by hydride vapor phase growth (the H-VPE method), a high voltage synthetic method, the sublimating method, etc. There are gallium nitride (GaN), indium nitride (InN), aluminum nitride (AlN), InGaN, AlGaN, InGaAlN, etc. in the material of a nitrogen compound semiconductor board. Typically, gallium nitride (GaN) is used. Silicon (Si), chlorine (Cl), magnesium (Mg), oxygen (O), etc. are among the impurities doped by the nitrogen compound semiconductor board. In order to manufacture an element, the doped nitrogen compound semiconductor board is often used. The surface of a substrate may be obtained with the manufacturing method mentioned above, and may be ground physically or chemically. When the thickness of a nitrogen compound semiconductor exceeds 100 micrometers, only the semiconductor concerned can constitute a substrate. On the other hand, when the thickness of a nitrogen compound semiconductor is 100 micrometers or less, the substrate with which the crystal layer of the nitrogen compound semiconductor concerned was formed on the ground which consists of sapphire etc. can be used preferably.

[0035] When summarized example 1, this example performed the following processes. The GaN thick film in which Si was doped by a thickness of 500 micrometers on silicon on sapphire was formed using the H-VPE method. The GaN thick film was removed from silicon on sapphire, and was used as a nitrogen compound semiconductor board. On this board, the GaN film which contains carbon as an impurity, and the GaN film which has a thickness of about 4 micrometers were formed using metal-organic chemical vapor deposition (the MOCVD method), respectively. Hereafter, a detailed process is indicated.

[0036] First, the silicon on sapphire of 2 inch diameters which washed was introduced into the H-VPE device, and it heated at 1000 \*\*. After passing a part for 300 CC of hydrogen chloride (HCl) part [ for / ] and 1000 CC of nitrogen gas (N<sub>2</sub>)/which let the inside of the gallium (Ga) heated at 800 \*\* pass for about 15 minutes to the substrate currently heated, Ammonia (NH<sub>3</sub>) was introduced by 1000-CC/, dichlorosilane (SiH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) was introduced by the flow for 100nmol/, and GaN was grown up on the substrate for about 2 hours. Subsequently, supply of hydrogen chloride and dichlorosilane was suspended and the temperature of the substrate was lowered. When it became a room temperature, supply of ammonia was suspended, and the grown-up GaN film was picked out from the H-VPE device with silicon on sapphire. Thus, as for the GaN film on grown-up sapphire, the most exfoliated automatically at the time of a temperature fall for the thermal expansion difference of sapphire and GaN. The GaN film which carried out natural detachment was about 400-500 micrometers in thickness. The rear face of the GaN thick film produced by making it above (side in contact with silicon on sapphire.) a following and GaN substrate rear — calling — since unevenness was intense, it ground level using diamond powder. The surface of a GaN thick film (field which counters the above-mentioned rear face.) a following and GaN substrate face — calling — although unevenness of the shape of a minute hexagon head was generated sparsely, most was a mirror plane visually (this obtained substrate is hereafter called a GaN board).

[0037] Next, after washing a GaN board using acetone and ethanol, it introduced into the MOCVD system, and the GaN film containing carbon and the GaN film which has a thickness of about 4 micrometers were grown up one by one in the procedure shown below on the surface of a GaN board. Hereafter, it explains, referring to drawing 4. First, temperature up was carried out to the temperature of 800 \*\* over the time for about 15 minutes, passing a part for 5000 cc of nitrogen part [ for / ] and 1000 cc of hydrogen/to the GaN board 201 set in the MOCVD system. At that time, when temperature exceeded 400 \*\* so that GaN might not decompose with heat, ammonia was introduced by 4000-cc the flow for /. When temperature amounted to 800 \*\*, trimethylgallium (TMG) was introduced by 20micromol/as a raw material for the 3rd group element, carbon tetrabromide (CBr<sub>4</sub>) was introduced by the flow for 20micromol/as a carbon material, respectively, and GaN film 202 which carried out carbon doping was grown up by a thickness of about 20 nm. Then, supply of carbon tetrabromide was suspended, temperature up of the temperature of a substrate was carried out to 1050 \*\*, the amount of supply of trimethylgallium was increased to a part for 100micromol/, and growth of GaN film 203 was begun continuously. Thus, GaN film 204 about 4 micrometers thick was grown up over 1 hour. After growth was completed, supply of trimethylgallium was suspended and the temperature of the substrate was lowered. When the temperature of the substrate became a room temperature, the GaN board which suspends supply of ammonia and nitrogen and has the obtained GaN epitaxial growth layer was picked out from the device.



[0038]As a result of measuring the carbon concentration in GaN film 202 which carried out carbon doping about the obtained nitrogen compound semiconductor laminated material using a secondary-ion-mass-spectroscopy (SIMS) device, the chart as shown in drawing 2 was obtained. The carbon concentration in the layer concerned was abbreviation  $1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ . In the above-mentioned process, the reason the growing temperature of the GaN film which doped carbon is lower than the growing temperature of the GaN film which has not doped carbon is for doping carbon efficiently. When growing temperature was raised and carbon was doped, the quantity of the carbon tetrabromide to introduce needed to be increased. On the other hand, when lowering growing temperature and doping carbon, the quantity of the carbon tetrabromide to introduce was able to be reduced. Surface roughness Ra of the surface of obtained GaN film 204 was about 5 nm.

[0039]On the GaN board obtained in example 2 Example 1, the carbon doped layer and the GaN epitaxial growth layer were formed, and the light emitting diode (LED) as shown in drawing 5 on it was produced. Hereafter, a manufacturing process is described, referring to drawing 5.

[0040]First, in order to give n type conductivity to a GaN board, in accordance with the conventional method, Si was doped to the substrate as an impurity. An electrode can be formed in the lower part of a substrate by this, and it is effective in extraction of light etc. The Si-dope GaN board 102 which has conductivity was set in the MOVCD device, and temperature up was carried out to the temperature of 800 \*\* over the time for about 15 minutes like the GaN film mentioned above, passing a part for 5000 cc of nitrogen part [ for /] and 1000 cc of hydrogen/. At that time, when temperature exceeded 400 \*\* so that GaN might not decompose with heat, ammonia was introduced by 4000-cc the flow for /. When temperature amounted to 800 \*\*, trimethylgallium (TMG) was introduced by 20micromol/as a raw material for the 3rd group element, carbon tetrabromide ( $\text{CBr}_4$ ) was introduced by the flow for 20micromol/as a carbon material, respectively, and GaN film 103 which carried out carbon doping was grown up into a thickness of about 20 nm. Then, supply of carbon tetrabromide was suspended, temperature up of the temperature of a substrate was carried out to 1050 \*\*, the amount of supply of trimethylgallium was increased to a part for 100micromol/, and growth of GaN film 901 was supplied the mono silane ( $\text{SiH}_4$ ) by a part for 5nmol/and begun continuously. Thus, after growing up GaN film 901 about 4

micrometers thick over 1 hour, supply of trimethylgallium and a mono silane was suspended and the temperature of the substrate was lowered to about 750 \*\*. When substrate temperature became 750 \*\*, trimethylgallium and In raw material were supplied and the luminous layer 902 which comprises three pairs of  $\text{In}_{0.05}\text{Ga}_{0.95}\text{N}/\text{In}_{0.35}\text{Ga}_{0.65}\text{N}$  was formed. Then, suspend supply of trimethylgallium and In raw material, and temperature up of the growing temperature is again carried out to 1050 \*\*, One by one, the carrier block layers 903 which consist of aluminum $_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{N}$  of 30-nm thickness, and the p type GaN contact layer 904 of the 0.3-

micrometer thickness which has Mg by the concentration of  $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  as a dopant for p type carriers were formed. Screw ethylcyclopentadienyl magnesium ( $\text{EtCp2Mg}$ ) was used as a material for doping Mg.

Trimethylaluminum was used as trimethylindium and Al raw material as an In raw material. Subsequently, supply of the 3rd group element raw material was suspended, substrate temperature was lowered to the room temperature, and preparation of the LED layer system was ended. Surface roughness Ra was 5 nm about the outermost surface of the acquired LED structure. Subsequently, the required electrode was formed and the light emitting diode was obtained. In the obtained light emitting diode, the emission center wavelength was 460 nm. When the light-emitting surface was observed under the microscope, the inside of a field was emitting light uniformly and the emission unevenness of intensity and a color was not able to be observed.

[0041]In the one comparative example comparative example, without forming the GaN film which doped carbon, on the GaN board produced by the same method as Example 1, the GaN film of 4-micrometer thickness was formed directly, and, subsequently to an it top, the nitrogen compound semiconductor light emitting device was formed. Hereafter, a process is explained, referring to drawing 6. The GaN board 201 set in the MOVCD system was heated to the temperature of 1050 \*\* over the time for about 15 minutes like Example 1, passing a part for 5000 cc of nitrogen part [ for /] and 1000 cc of hydrogen/. At that time, when temperature exceeded 400 \*\* so that GaN might not decompose with heat, ammonia was introduced by 4000-cc the flow for /. When temperature amounted to 1050 \*\*, trimethylgallium (TMG) was introduced by the flow for 100micromol/as the 3rd group element raw material, and growth of undoped GaN film 212 was started. The unevenness by projection suited the tendency which increases little by little as many projections of 6 pyramid shape had generated the undoped GaN film from the early stages of growth and growth time passed (213). When this unevenness became a fixed value, it did not increase more than it. Thus, GaN film 214 about 4 micrometers thick was formed over 1 hour. After growth was completed, supply of trimethylgallium was suspended, and the temperature of the substrate was lowered. When the temperature of a substrate became a room temperature, supply of ammonia and nitrogen was suspended and the GaN board was taken out. Surface roughness Ra of obtained GaN film 214 was about 30 nm

without the carbon doped layer.

[0042]Next, like Example 2, LED structure was formed on the GaN film, subsequently the electrode was formed, and the light emitting diode was obtained. Many projections of 6 pyramid shape had occurred in the surface of obtained LED, and surface roughness Ra was about 30 nm. The emission center wavelength of obtained LED was 460 nm. When the light-emitting surface was observed under the microscope, in the field, the intensity nonuniformity and color unevenness which are considered to be dependent on the shape of a projection were observed.

[0043]At example 3 this example, before forming a carbon doped layer, the GaN board was heat-treated at the elevated temperature. Hereafter, a process is explained, referring to drawing 4. After grinding level the rear face of the GaN board produced like Example 1 using the H-VPE method using diamond powder, it was washed using acetone and ethanol. Temperature up of the substrate temperature was carried out to 1000 °C over about 15 minutes, having introduced the substrate 201 into the MOCVD system and passing a part for ammonia 3000cc/ with a part for 5000 cc of hydrogen/. The substrate was heat-treated after temperature up for about 10 minutes, holding substrate temperature at 1000 °C. Then, the temperature of 600 °C was made to lower the temperature over the time for about 15 minutes, suspending supply of hydrogen, pouring nitrogen by a part for 5000-cc/, and pouring ammonia by a part for 3000-cc/. When temperature amounted to 600 °C, trimethylgallium (TMG) was introduced by the flow for 20micromol/as the 3rd group element raw material, carbon tetrabromide ( $\text{CBr}_4$ ) was introduced by the flow for 5micromol/as a carbon raw material, respectively, and GaN film 202 which carried out carbon doping was formed by a thickness of about 20 nm. Then, supply of carbon tetrabromide was suspended, temperature up of the temperature of a substrate was carried out to 1050 °C, the amount of supply of trimethylgallium was increased to a part for 100micromol/, and growth of GaN film 203 was started continuously. Thus, GaN film 204 about 4 micrometers thick was formed over 1 hour. Subsequently, supply of trimethylgallium was suspended and the temperature of the substrate was lowered. When the temperature of a substrate became a room temperature, supply of ammonia and nitrogen was suspended and the GaN film was taken out. The carbon concentration in GaN film 202 which carried out carbon doping was  $1 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$  as a result of the analysis which used the secondary-ion-mass-spectroscopy (SIMS) device. The reason the growing temperature of the GaN film which doped carbon is lower than the growing temperature of the GaN film which has not doped carbon is for doping carbon efficiently. In order to raise growing temperature and to dope carbon, it is necessary to increase the quantity of the carbon tetrabromide to introduce. On the other hand, if growing temperature is lowered and carbon is doped, the quantity of the carbon tetrabromide to introduce can be reduced.

[0044]Surface roughness Ra of obtained GaN film 204 was about 5 nm. The display flatness of this surface is good. GaN film 204 does not have substantially a minute crack or rearrangement, and influence of a polishing flaw, and formed the more desirable surface. By heat-treatment of the GaN board under existence of hydrogen and ammonia, the rearrangement of the substrate outermost surface arose and it was thought that the crack and the rearrangement might disappear mostly. This heat-treatment can be effectively performed in the atmosphere containing ammonia, and it is still more preferred that hydrogen exists. It was also checked that the propagation to GaN film 204 of the minute unevenness which exists in the surface of a GaN board is controlled in addition to disappearance of a minute crack or a rearrangement.

[0045]The effect by heat-treatment of a substrate may originate in carrying out the rearrangement of the atom of a substrate face, and extinguishing a minute crack, a rearrangement, unevenness, a crack, etc. in relatively high temperature. The further experiment showed that this effect was acquired by heat treatment at the temperature of 450-1100 °C. Inactive gas, such as nitrogen, may be added to the mixture of ammonia or ammonia, and hydrogen about the atmosphere of heat treatment. Nitrogen may be used instead of hydrogen. However, when nitrogen concentration became high, the tendency whose substrate face is ruined was suited. As for ammonia concentration, 1/2 or less [ of the whole atmosphere ] is preferred, and 1/10 or less is more preferred. If ammonia concentration becomes high, a dumpling-like sludge will become is easy to be formed in a substrate face. On the other hand, when ammonia concentration is low, nitrogen becomes easy to fall out from a substrate, and surface roughness may arise.

[0046]In example 4 this example, the kind of interlayer containing carbon investigated the influence which it has on the surface smoothness and the luminescent characteristic of a light emitting device which are acquired. On the GaN board produced by the same method as Example 1, the GaN film about 4 micrometers thick was formed via the interlayer containing carbon of 20-nm thickness. The introduction amount of carbon tetrabromide was controlled and the carbon doping quantity in an interlayer obtained two kinds of laminated material which is  $1 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$  and  $1 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$ , respectively. The GaN film was grown up on the substrate for comparison, without introducing carbon tetrabromide. Using  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  and  $\text{Al}_y\text{Ga}_{1-y}\text{N}$  as an interlayer's nitrogen compound



semiconductor, the value of  $x$  and  $y$  was changed in  $0.35 \geq x \geq 0$  and  $1 \geq y \geq 0$ , and the presentation was adjusted. Among these, since regulation of a presentation would become difficult if growing temperature is high when manufacturing the  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-y}\text{N}$  film containing carbon, it grew up at 700 °C. As Al raw material, trimethylaluminum (TMA) was used and trimethylindium (TMI) was used as an In raw material. The surface roughness of the GaN film obtained eventually was measured, and the relation of the presentation and surface roughness of an interlayer containing carbon was evaluated. The obtained result is shown in drawing 7 and drawing 8. When a GaN film is grown up via  $\text{Al}_y\text{Ga}_{1-y}\text{N}$  ( $1 \geq y \geq 0$ ) which contains carbon clearly when drawing 7 is referred to, it turns out that unevenness of the surface of this GaN film is reduced. However, if Al composition ratio exceeds 0.3, when the interlayer's itself resistance will become high and will form a light emitting device, it becomes difficult to form an electrode in the substrate lower part. If an interlayer's Al composition ratio becomes high when using a GaN board, a crack etc. may occur in the interlayer itself and it will become easy to generate the rearrangement under the influence of lattice mismatching. Since they extinguish the career resulting from luminescence, the luminous efficiency of a light emitting device may fall. Although carried out, when using  $\text{Al}_y\text{Ga}_{1-y}\text{N}$  for °C and an interlayer and forming a light emitting device on it, Al composition ratio desired is 0.3 or less. On the other hand, if In composition ratio is 0.35 ( $x \leq 0.35$ ) or less when using  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  for an interlayer as shown in drawing 8, surface surface smoothness will improve notably by an interlayer's operation. However, it is in the tendency which surface roughness increases generally, and an interlayer's effect can become thin as In composition ratio increases. The surface roughness and emission unevenness of a light emitting device which are obtained have remarkable correlation, and the large light emitting device of surface roughness shows the tendency for emission unevenness to become large.

[0047] In example 5 this example, the interlayer's thickness investigated how the surface roughness of the GaN film which grew epitaxially on it, the surface roughness of the light emitting device formed on it, and a luminescent characteristic would be affected. GaN or AlN was used for the interlayer. The interlayer's carbon concentration was fixed to  $1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ , and the interlayer's thickness was changed. Like the above, the interlayer of various thickness was formed on the GaN board, and the GaN film about 4 micrometers thick was grown epitaxially on it. Since an interlayer's thickness became thick in proportion to production time, it controlled thickness by adjusting production time. Surface roughness Ra was measured about the obtained laminated material. The thickness of the GaN film and AlN film which are interlayers, and a relation with surface roughness are shown in drawing 9. The surface roughness of the laminated material in which it is obtained by providing an interlayer in any [ of GaN and AlN ] case is small. In particular, it turns out that surface roughness is small notably in the range whose thickness of an interlayer is 5 nm – 500 nm. Like Example 1, the light emitting device was produced and the luminescent characteristic was evaluated. As a result, the emission unevenness of surface roughness and a light emitting device has remarkable correlation, and, as for the large light emitting device of surface roughness, the result which becomes large in emission unevenness was obtained. When a quantum well was used for a luminous layer, the tendency for luminescence intensity to become stable most strongly in 10 nm – 200 nm or less especially in an interlayer's thickness was seen. It was surmised that it was because nitrogen compound semiconductor luminescence Yasuko's surface unevenness formed on an interlayer becomes the smallest, a quantum well is formed uniformly and the improve efficiency of luminescence is brought about in this range.

[0048] In example 6 this example, the interlayer's carbon concentration investigated the influence which it has on the surface of a GaN film, the surface of a light emitting device, and the characteristic. The following two sorts of methods were compared as a method of controlling an interlayer's carbon concentration. It is the method of one method fixing temperature when forming an interlayer, and changing the addition of 4 carbonization bromine which is doping materials, and another method is the method of changing temperature when forming an interlayer and making regularity the addition of 4 carbonization bromine which is doping materials.

[0049] First, the former method is described. Temperature up was carried out to the temperature of 700 °C, having applied the question at the time of about 15 minutes, having introduced the GaN board into the MOCVD system and passing a part for 5000 cc of nitrogen part [ for / ] and 1000 cc of hydrogen/. At that time, when temperature exceeded 400 °C so that GaN might not decompose with heat, ammonia was introduced by 4000-cc the flow for /. When temperature °C(ed) at 700 °C, the GaN film which introduced TMG by 20micromol/, introduced  $\text{CBr}_4$  by the flow for ~200micromol/by 0.2micromol/, respectively, and carried out carbon doping by various concentration was formed by a thickness of about 20 nm. then — suspending supply of  $\text{CBr}_4$ , carrying out temperature up of the temperature of a substrate to 1050 °C, increasing the amount of supply of TMG to a part for 100micromol/, and beginning growth of a GaN film continuously — 1:00 question — it applied and the GaN film about 4 micrometers thick was formed. Subsequently, supply of TMG was suspended and the



temperature of the substrate was lowered. When the temperature of a substrate became a room temperature, supply of ammonia and nitrogen was suspended and the GaN board was taken out. The GaN film was grown up on the substrate for comparison, without supplying  $\text{CBr}_4$  in the above-mentioned process. About the obtained laminated material, the interlayer's carbon concentration was measured using SIMS. As a result, the interlayer's carbon concentration suited the tendency which increases in the range of  $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3} - 1 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$  as the quantity of  $\text{CBr}_4$  to add increased. The value below the detection limit of SIMS was made into the concentration 0. The result (701) of having measured the surface roughness of the obtained GaN film is shown in drawing 10.

[0050] Next, how to change the temperature at the time of interlayer formation, and control carbon concentration is shown. Temperature up was carried out to the temperature of 500 °C - 1000 °C over the time for about 15 minutes, having introduced the GaN board into the MOCVD system and passing a part for 5000 cc of nitrogen part [ for / ] and 1000 cc of hydrogen/. At that time, when temperature exceeded 400 °C so that GaN might not decompose with heat, ammonia was introduced by 4000-cc the flow for /. When the substrate reached the preset temperature between 500-1000 °C, the GaN film which introduced TMG by 20micromol/, introduced  $\text{CBr}_4$  by the flow for 20micromol/, respectively, and carried out carbon doping by various concentration was formed by a thickness of about 20 nm. One sample which has not added  $\text{CBr}_4$  was also produced for comparison. Then, supply of  $\text{CBr}_4$  is suspended, the temperature of a substrate is raised to 1050 °C, the amount of supply of TMG is increased to a part for 100micromol/, and the GaN film was grown up continuously. Supply of TMG was suspended and the temperature of the substrate was lowered, after forming a GaN film about 4 micrometers thick over 1 hour. When the temperature of a substrate became a room temperature, supply of ammonia and nitrogen was suspended and the GaN board was taken out. About the obtained laminated material, the carbon concentration in an interlayer was measured using SIMS. As a result, carbon concentration suited the tendency which increases in the range of  $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3} - 1 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$  as the preset temperature at the time of doping became low. The value below the detection limit of SIMS was made into the concentration 0. The result (702) of having measured the surface roughness of the obtained GaN film is shown in drawing 10.

[0051] It turns out that the surface smoothness of the surface of the GaN film obtained from drawing 10 compared with the case where carbon concentration does not add carbon in the range of  $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3} - 5 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$  is improving clearly. if carbon concentration exceeds  $5 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ , surface roughness will carry out the increase in until comparable with not having carried out carbon doping. Impurity concentration of this increases too much and it is considered to be because for the crystallinity of the GaN film itself to have been spoiled. When these tendencies compare the curve 701 and the curve 702 in drawing 10, it turns out that it is not dependent on an interlayer's growing temperature, and is dependent only on carbon concentration.

[0052] About the obtained laminated material, like Example 2, the light emitting device was produced and the luminescent characteristic was evaluated. As a result, there is remarkable correlation in surface unevenness and the emission unevenness of a light emitting device, and, as for the large light emitting device of surface unevenness, the result which becomes large in emission unevenness was obtained.

[0053] In a series of examples mentioned above, the thick film GaN produced by the H-VPE method was used as a substrate. However, the effect that this invention is the same also about the GaN board of the thickness over 20 micrometers produced using other the methods, for example, MOCVD method, is acquired. As long as it is single crystal membrane, not only GaN but AlN etc. may use other nitrogen compound semiconductors. Silicon (Si), oxygen (O), magnesium (Mg), hydrogen (H), chlorine (Cl), and bromine (Br) zinc (Zn) arsenic (As) Lynn (P), selenium (Se), etc. may be included in the nitrogen compound semiconductor board as an impurity.

[0054] In example 7 this example, the laser diode was produced via the carbon dope GaN film on the GaN board. Hereafter, a process is explained, referring to drawing 11. By the same method as Example 1, after growing up a GaN thick film on silicon on sapphire by the H-VPE method, both sides of the obtained thick film were ground and the GaN board 102 was produced. In order to give n type conductivity to a substrate in the case of thick film growth, silicon (Si) was added as an impurity so that it might become the concentration of  $5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ . Si addition of the above-mentioned concentration was possible by introducing this during growth by a part for about 100-cc/using the dichlorosilane ( $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$ ) diluted with nitrogen to 100 ppm as a charge of Si addition material. The obtained GaN board 102 was introduced into the MOCVD system, and GaN film 103 which contains carbon by the concentration of  $1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  which has a thickness of 20 nm by the same method as Example 1 was formed at 800 °C after that. Then, temperature up of the temperature was carried out to 1050 °C, and n type GaN film 104 which contains Si by the concentration of  $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  was succeedingly formed by a thickness of 3 micrometers. Si addition of the above-mentioned concentration was attained by introducing this

into 100 ppm by a part for 10-cc/as a means to add Si, using the mono silane ( $\text{SiH}_4$ ) diluted with hydrogen, while growing up. Next, lower growing temperature to 800 \*\*, and the  $\text{In}_{0.05}\text{Ga}_{0.95}\text{N}$  film 105 which doped Si by 50-nm thickness is grown up in order to reduce a crack. Then, growing temperature was again raised to 1050 \*\*, and n type  $\text{Al}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{N}$  in which the 0.7-micrometer thickness used as the n type clad layer 106 carried out Si doping was made to deposit. As an In raw material, trimethylaluminum (TMA) was used as trimethylindium (TMI) and an aluminum raw material. The n type GaN light guide layer 107 of 0.1-micrometer thickness is grown up after growth of the n type clad layer 106, growing temperature was lowered to 750 \*\* and the luminous layer 108 which comprises three pairs of  $\text{In}_{0.05}\text{Ga}_{0.95}\text{N}/\text{In}_{0.18}\text{Ga}_{0.82}\text{N}$  was grown up. Raise growing temperature to 1050 \*\* again, and one by one, The carrier block layers 109 which consist of  $\text{Al}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{N}$  of 30-nm thickness, the p type GaN light guide layer 110 of the 0.1-micrometer thickness which has a p type carrier of  $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  which doped Mg. The p type GaN contact layer 114 in which 111 or 0.1 micrometer of p type  $\text{Al}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{N}$  cladding layer thickness in which 0.5-micrometer thickness carried out Mg doping carried out Mg doping was grown up. Screw ethylcyclopentadienyl magnesium ( $\text{EtCp2Mg}$ ) was used as a charge of Mg-addition material. It lowered to the room temperature like Example 1, and manufacture of the bipolar membrane which has laser layer structure was ended. In the acquired laser structure, surface roughness Ra of the top layer was about 5 nm. About the acquired laser layer structure, by the photolithography and the reactive-ion-etching method, a part of p type contact layer and p type clad layer were etched, and the 3-micrometer-wide ridge was formed. Then, the  $\text{SiO}_2$  film 112 was selectively coated as an insulator layer, the electrode 113 for p type contact which consists of Au/Pd was formed, and the electrode 101 for n type contact which consists of aluminum was formed in the rear face of the substrate 102. Cleavage was performed so that it might become the cavity length of about 500 micrometers, and the laser device was obtained. The threshold voltage of the obtained laser device was 6V, and threshold current was 50 mA. For comparison, laser structure was formed by the method mentioned above on the direct GaN board, without passing the GaN film containing carbon, and the laser device was obtained. Surface roughness Ra of the outermost layer in the acquired laser structure was 20 nm. The threshold voltage of the obtained laser device is 6V, and this is a value almost equivalent to what has a carbon dope interlayer. However, the threshold current is 80 mA and this is higher than what has a carbon dope interlayer. As a reason to which threshold current became high, that distribution of the light which spreads the inside of a laser device becomes large, and when the surface roughness of a laser structure film becomes large, and membranous surface smoothness fell, it is possible that distribution arises on the luminescence intensity and wavelength within a field, and emission unevenness arises.

[0055] Also about the light emitting diode (LED), the surface smoothness on the surface of a diode was able to be raised by the interlayer's formation. And the luminous intensity distributions within a light-emitting surface and luminous wavelength distribution decreased. If there is especially unevenness in the case of a light emitting diode, the difference with a luminous wavelength of not less than 5 nm has arisen in heights and a crevice. By raising surface display flatness, luminous efficiency became high and the half breadth of wavelength became narrow.

[0056] In the example 8 above-mentioned example, the freestanding GaN board produced by removing silicon on sapphire was used. However, to the improvement of surface roughness, a substrate freestanding as the 1st crystal layer is not necessarily indispensable. For example, as shown in drawing 12, the 20-micrometer-thick GaN board layer 102 was formed on the sapphire 116, the laminated structure was formed by the same method as Example 7 on it, and the laser device was obtained. In this structure, since n electrode was not able to be provided on the GaN board layer 102, by reactive ion etching, it etched, exposed n type GaN film 104A1 was deposited from the surface to n type GaN film 104, and the electrode 101 for n type contact was formed. The threshold voltage and threshold current of the laser device which were acquired were almost equivalent to the laser device of Example 7.

[0057] The system of the optical pickup was constituted using the semiconductor laser obtained in example 9 Example 7. Since the laser used had few luminous intensity distributions in an element as laser which used the nitrogen compound semiconductor, it has formed the stable far field pattern and near-field pattern of the characteristic. The optical pickup system using the laser by this invention showed the better characteristic in reading accuracy and write-in accuracy rather than the optical pickup system which used the conventional nitrogen compound semiconductor laser. The optical pickup by this invention is preferably applicable to record and playback of archive media, such as CD [ of a personal computer ], CD-R, and CD-R-RW, a game machine, a movie, a digital videodisc, etc. of an archive medium.

[0058]

[Effect of the Invention] According to this invention, the surface smoothness of the surface of a nitrogen compound semiconductor element can be raised. Light emitting devices which use this invention, such as a semiconductor laser and a light emitting diode, can show the characteristic which could reduce threshold current, therefore was stabilized. In the light emitting device using this invention, distribution of the intensity within a light-emitting surface and wavelength can be reduced. If the laser device by this invention is used for an optical pickup system, the reading and write-in accuracy can be raised.

---

[Translation done.]

\* NOTICES \*

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

DESCRIPTION OF DRAWINGS

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] It is an outline sectional view showing one example of the nitrogen compound semiconductor laminated material by this invention.

[Drawing 2] In the nitrogen compound semiconductor laminated material by this invention, it is a SIMS analysis chart which shows an interlayer's carbon concentration distribution.

[Drawing 3] It is a schematic diagram showing the process for specifying an interlayer's thickness from a SIMS analysis chart.

[Drawing 4] It is an outline sectional view showing the process of manufacturing the nitrogen compound semiconductor laminated material by this invention.

[Drawing 5] It is an outline sectional view showing one example of the light emitting device by this invention.

[Drawing 6] It is an outline sectional view showing the conventional film formation process.

[Drawing 7] It is a figure showing the relation between an interlayer's Al composition ratio and the surface roughness of the structure obtained.

[Drawing 8] It is a figure showing the relation between an interlayer's In composition ratio and the surface roughness of the structure obtained.

[Drawing 9] It is a figure showing the relation between an interlayer's thickness and the surface roughness of the structure obtained.

[Drawing 10] It is a figure showing the relation between an interlayer's carbon concentration and the surface roughness of the structure obtained.

[Drawing 11] It is an outline sectional view showing one example of the semiconductor laser by this invention.

[Drawing 12] It is an outline sectional view showing another example of the semiconductor laser by this invention.

[Description of Notations]

10 Nitrogen compound semiconductor laminated material and 11 The 1st crystal layer and 12 Interlayer, The 13 2nd crystal layer, a 101 n contact electrode, and 102 Nitrogen compound semiconductor board, 103 A nitrogen compound semiconductor film [ containing carbon ], 104 n-type GaN film, and 105  $\text{In}_{0.05}\text{Ga}_{0.95}\text{N}$  crack prevention layer, 106 A n type  $\text{Al}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{N}$  cladding layer, a 107 n-type GaN light guide layer, 108 The luminous layer which consists of  $\text{In}_{0.05}\text{Ga}_{0.95}\text{N}/\text{In}_{0.18}\text{Ga}_{0.82}\text{N}$ , 109 A 111  $\text{Al}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{N}$  carry ABUROZUKU layer, 110 p-type GaN light guide layer, and p type  $\text{Al}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{N}$  cladding layer, a 112  $\text{SiO}_2$  insulator layer, a 113 p-type contact electrode, 114 p type GaN contact layers.

---

[Translation done.]



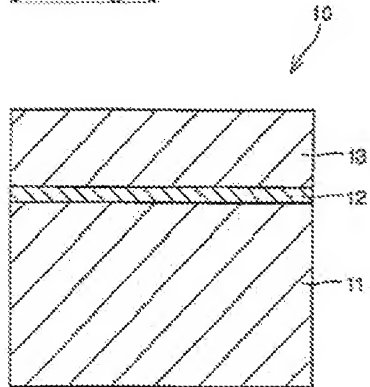
\* NOTICES \*

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

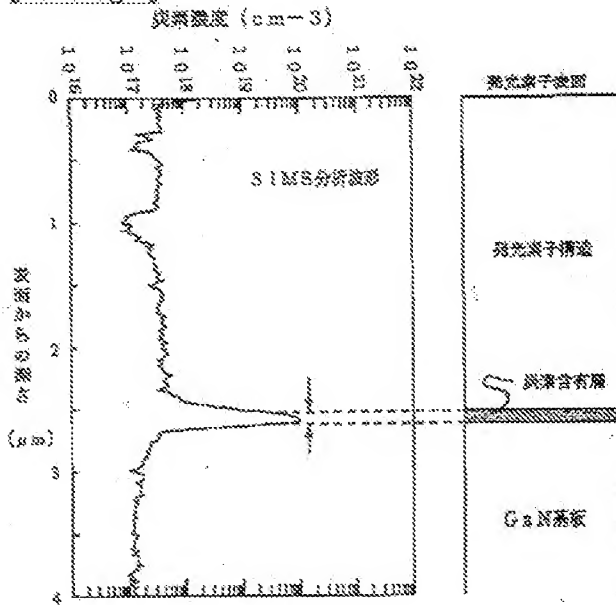
1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

## DRAWINGS

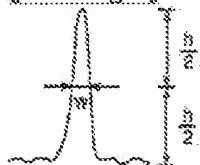
[Drawing 1]



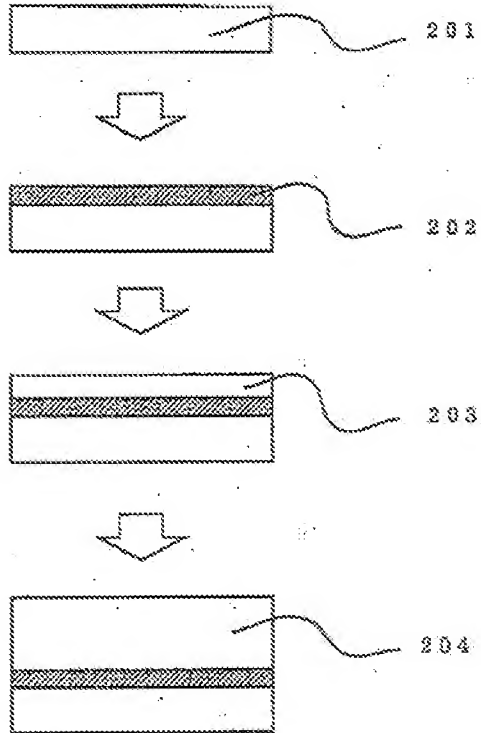
[Drawing 2]



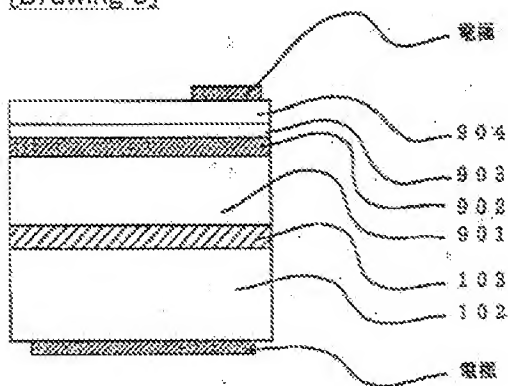
[Drawing 3]



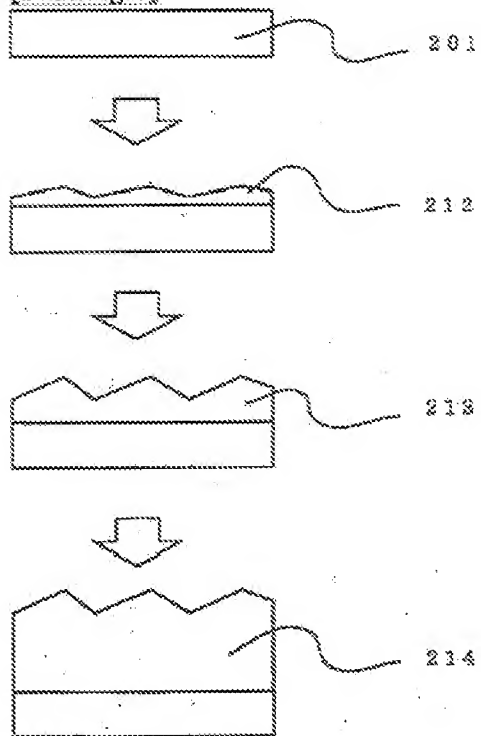
[Drawing 4]



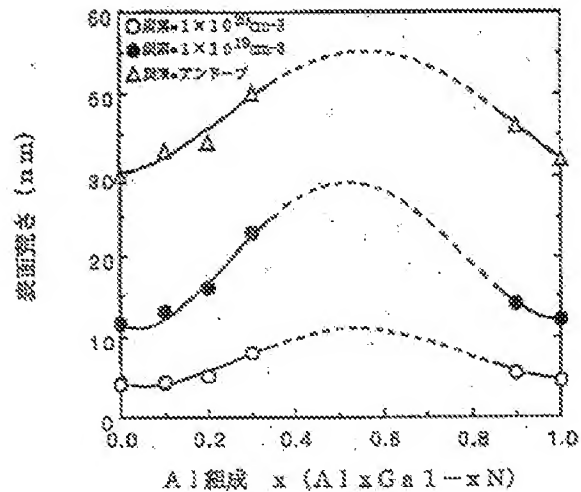
[Drawing 5]



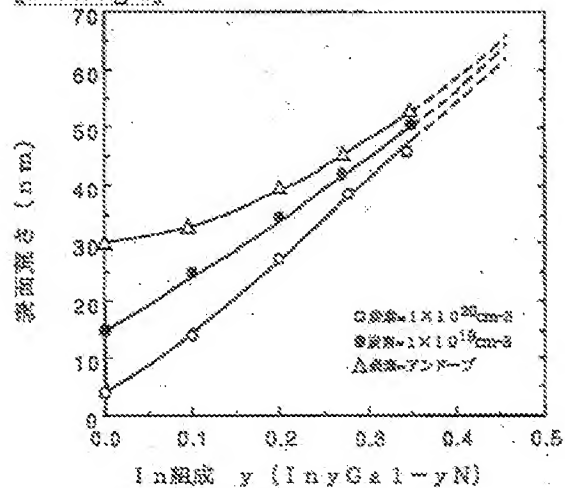
[Drawing 6]



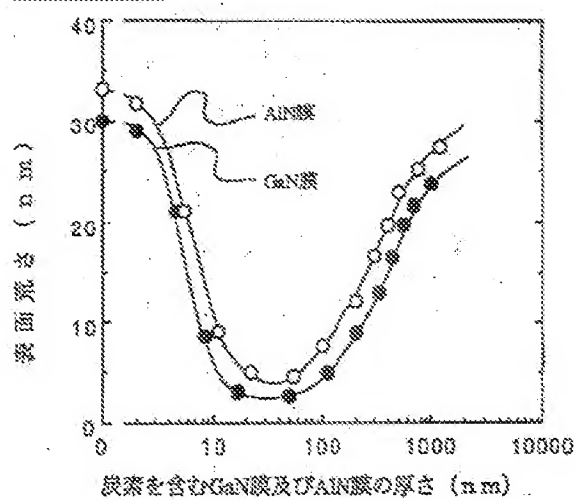
[Drawing 7]



[Drawing 8]

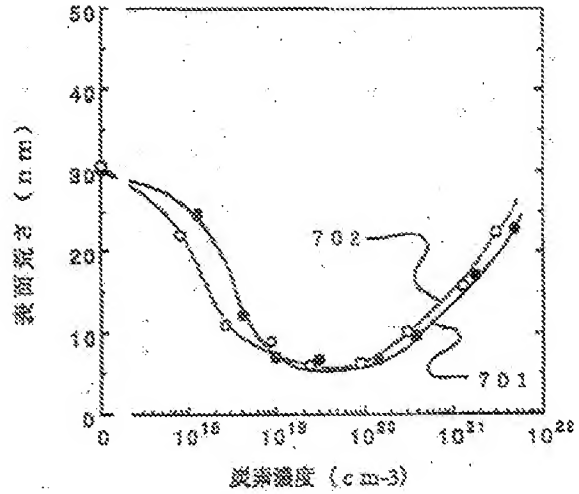


[Drawing 9]

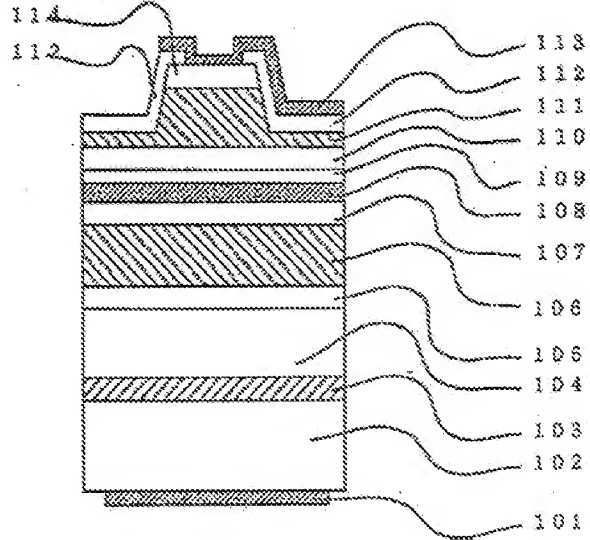


[Drawing 10]

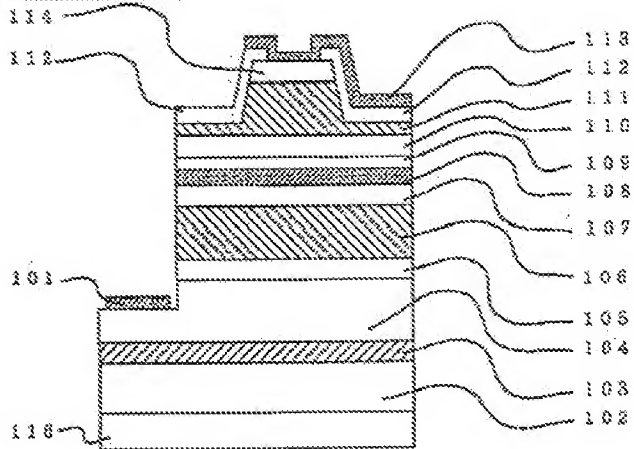




[Drawing 11]



[Drawing 12]



[Translation done.]



(15) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-69156

(P2003-69156A)

(43) 公開日 平成15年3月7日(2003.3.7)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テ-ロ-ト*(参考)
H 0 1 S 5/323	6 1 0	H 0 1 S 5/323	6 1 0 4 K 0 3 0
C 2 3 C 16/34		C 2 3 C 16/34	5 F 0 4 1
H 0 1 L 21/205		H 0 1 L 21/205	5 F 0 4 5
23/00		33/00	C 5 F 0 7 3

審査請求 未請求 請求項の数14 O L (全 14 頁)

(21) 出願番号 特願2001-258254(P2001-258254)

(22) 出願日 平成13年8月29日(2001.8.29)

(71) 出願人 000005049

シャープ株式会社

大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号

(71) 出願人 000002130

住友電気工業株式会社

大阪府大阪市中央区北浜四丁目5番33号

(72) 発明者 湯浅 貴之

大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号

シャープ株式会社内

(74) 代理人 100064740

弁護士 深見 久郎

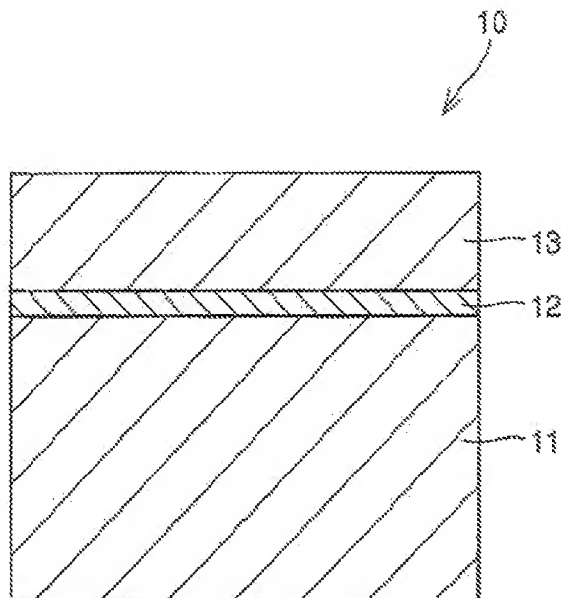
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 窒素化合物半導体積層物、発光素子、光ピックアップシステム、および窒素化合物半導体積層物の製造方法。

(57) 【要約】

【課題】 半導体レーザ、発光ダイオード等の発光素子に有用な窒素化合物半導体積層物を提供する。

【解決手段】 窒素化合物半導体積層物10において、窒素化合物半導体からなる第1の結晶層11上には、炭素を不純物として含む窒素化合物半導体の中間層12が形成され、その上には、窒素化合物半導体からなる第2の結晶層13が形成される。窒素化合物半導体は、たとえばGaNである。典型的に、第1の結晶層11は、単結晶層であり、第2の結晶層13はエピタキシャル成長層である。第2の結晶層13の表面は非常に平滑であり、発光素子の特性向上に寄与する。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 窒素化合物半導体からなる第1の結晶層、  
前記第1の結晶層上に直接形成され、かつ炭素を不純物として含む窒素化合物半導体からなる中間層、および前記中間層上に直接形成され、かつ窒素化合物半導体からなる第2の結晶層を備えることを特徴とする、窒素化合物半導体積層物。

【請求項2】 前記中間層の厚みが5 nm以上500 nm以下であることを特徴とする、請求項1に記載の窒素化合物半導体積層物。

【請求項3】 前記中間層の厚みが10 nm以上200 nm以下であることを特徴とする、請求項1に記載の窒素化合物半導体積層物。

【請求項4】 前記中間層における前記炭素の濃度が $5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 以上 $5 \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ 以下であることを特徴とする、請求項1～3のいずれか1項に記載の窒素化合物半導体積層物。

【請求項5】 前記第1の結晶層が、ガリウムおよび窒素を主成分とするものであり、  
前記中間層の窒素化合物半導体が、 $\text{Ga}_x\text{N}$ および $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) よりなる群から選ばれたものであることを特徴とする、請求項1～4のいずれか1項に記載の窒素化合物半導体積層物。

【請求項6】 前記第1の結晶層が、ガリウムおよび窒素を主成分とするものであり、  
前記中間層の窒素化合物半導体が $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  ( $0 \leq x \leq 0.3$ ) であることを特徴とする、請求項1～4のいずれか1項に記載の窒素化合物半導体積層物。

【請求項7】 前記第2の結晶層がエピタキシャル成長層であることを特徴とする、請求項1～6のいずれか1項に記載の窒素化合物半導体積層物。

【請求項8】 その上に素子を形成するためのエピタキシャルウェハであることを特徴とする、請求項7に記載の窒素化合物半導体積層物。

【請求項9】 前記第2の結晶層の表面粗さRaが30 nm以下であることを特徴とする、請求項8に記載の窒素化合物半導体積層物。

【請求項10】 請求項1～7のいずれか1項に記載の窒素化合物半導体積層物、

前記第2の結晶層上に形成され、かつ窒素化合物半導体からなる、電力から光出力を生じさせるための積層構造物、および前記積層構造物に電力を供給するための電極を備えることを特徴とする、発光素子。

【請求項11】 半導体レーザであることを特徴とする、請求項10に記載の発光素子。

【請求項12】 光学系に光を供給するための装置として、請求項11に記載の発光素子を備えることを特徴とする、光ピックアップシステム。

【請求項13】 窒素化合物半導体からなる第1の結晶

層上に、炭素の供給源、周期律表における第3族元素の供給源、および窒素の供給源から、炭素を不純物として含む窒素化合物半導体を形成する第1の工程、および前記炭素の供給源の供給を停止し、前記第1の工程に連続して、周期律表における第3族元素の供給源および窒素の供給源から、窒素化合物半導体からなる第2の結晶層を形成する第2の工程を備えることを特徴とする、窒素化合物半導体積層物の製造方法。

【請求項14】 前記第1の工程および前記第2の工程が、有機金属気相成長法によって行われることを特徴とする、請求項13に記載の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、窒素化合物半導体からなる積層物、該積層物を使用する発光素子、該発光素子を使用する光ピックアップシステム、および該積層物の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】窒素化合物半導体の特性を利用して、発光素子やハイパワーデバイスの研究および開発が進んでいる。例えば、発光素子の場合、利用する窒素化合物半導体の組成を調整することにより、技術的には紫色から橙色までの幅広い発光素子を得ることができる。近年、窒素化合物半導体の特性を利用して、青色発光ダイオードや、緑色発光ダイオードの実用化がなされ、また、半導体レーザー素子として青紫色半導体レーザーが開発されてきている。

【0003】窒素化合物半導体膜を製造する際には、基板として、サファイア、SiC、スピネル、Si、GaAs、GaN等の基板が使用される。例えば、基板としてサファイアを使用する場合、GaN膜をエピタキシャル成長する前に、あらかじめ、500℃～600℃の低温で、基板上にGaNまたはAlNのバッファ層を形成し、その後、基板を1000℃～1100℃の高温に昇温して窒素化合物半導体膜のエピタキシャル成長を行うと、表面状態の良い、構造的および電氣的に良好な結晶が得られることが知られている。SiCを基板として使用する場合、エピタキシャル成長を行う温度で、薄いAlN膜をバッファ層として使用すると良いことが知られている。

【0004】しかし、窒素化合物半導体以外の基板を使用すると、成長する窒素化合物半導体膜と基板との熱膨張係数の違いや、格子定数の違いにより、製造される窒素化合物半導体中に多数の欠陥が存在する。その欠陥密度は、合計で約 $2 \times 10^7 \text{ cm}^{-2}$ ～ $1 \times 10^8 \text{ cm}^{-2}$ にもなる。このような多数の転位は、例えば半導体膜において、電気伝導を制御するキャリアをトラップし、製造した膜の電氣的特性を損ねることが知られている他、大電流を流すようなレーザー等の発光素子において、寿命の低下を招くことが知られている。そのため、格子欠陥を



低減し、かつ電気的特性を良好にするために、ハイドライド気相成長法(H-VPE)や、高圧合成法、昇華法等といった手法を用いて、Ga<sub>2</sub>N等の窒素化合物半導体の厚膜を形成し、該厚膜を基板として使用することが試みられている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、窒素化合物半導体の厚膜から得られる基板(以下、窒素化合物半導体基板と呼ぶ)上で、新たに窒素化合物半導体の結晶を成長させると、結晶表面の平坦性が元の基板表面と比較して悪くなる場合がある。これは、窒素化合物半導体基板の表面状態に起因するものである。厚い窒素化合物半導体膜の表面は、c軸方向およびa軸方向に微量なズレを有し得ることが知られている。そのため、窒素化合物半導体基板上に窒素化合物半導体の結晶を成長させると、多数の領域で微妙に異なる方向に結晶成長の安定面が形成されるようになり、それが、成長膜の平坦性を損なう原因になり得る。表面の平坦性が良好でない発光素子は、面内において発光強度の顕著な分布が発生し得る。このような分布によって、レーザ素子においては発振開始の閾値電流が高くなったり、レーザ素子を用いた光ピックアップシステムでは遠視野像または近視野像が安定しないという現象が生じ得る。

【0006】本発明の一つの目的は、表面が平坦な窒素化合物半導体の積層物を提供することである。

【0007】本発明のさらなる目的は、半導体レーザ、発光ダイオード等の発光素子に有用な窒素化合物半導体積層物を提供することである。

【0008】本発明のさらなる目的は、特性の向上した発光素子を提供することである。本発明のさらなる目的は、性能の向上した光ピックアップシステムを提供することである。

【0009】本発明のさらなる目的は、窒素化合物半導体の結晶上に平坦な結晶層を形成するための方法を提供することである。

【0010】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するためには、基板上に窒素化合物半導体をエピタキシャル成長させる際、該基板における微小領域から個別に発生する安定な結晶面を同一方向に統合することが必要となる。この課題に対し、本発明者らは、炭素がドーピングされた窒素化合物半導体層を介して窒素化合物半導体の結晶層を基板上に成長させれば、極めて平坦な表面を有する結晶層が得られることを見出し、本発明を完成させるに至った。

【0011】本発明により窒素化合物半導体積層物が提供され、該積層物は、窒素化合物半導体からなる第1の結晶層、第1の結晶層上に直接形成され、かつ炭素を不純物として含む窒素化合物半導体からなる中間層、および中間層上に直接形成され、かつ窒素化合物半導体から

なる第2の結晶層を備える。

【0012】本発明による積層物において、中間層の厚みは、5nm以上500nm以下が好ましく、10nm以上200nm以下がより好ましい。また、中間層における炭素の濃度は $5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 以上 $5 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ 以下であることが好ましい。

【0013】本発明において、第1の結晶層は、ガリウムおよび窒素を主成分とすることができる。この場合、中間層の窒素化合物半導体は、Ga<sub>1-x</sub>N<sub>x</sub>( $0 \leq x \leq 1$ )よりなる群から選ばれたものとするのが好ましい。また、AlGa<sub>1-x</sub>N<sub>x</sub>の場合、中間層の窒素化合物半導体は、Al<sub>1-x</sub>Ga<sub>x</sub>N<sub>y</sub>( $0 \leq x \leq 0.9$ )がより好ましい。これらの窒素化合物半導体には、効率的に炭素の添加を行うことができる。

【0014】本発明による積層物において、典型的には、第2の結晶層はエピタキシャル成長層である。本発明の積層物は、その上に素子を形成するためのエピタキシャルウェハとして提供してもよい。積層物またはエピタキシャルウェハにおいて、第2の結晶層の表面粗さR<sub>a</sub>は、典型的には30nm以下である。

【0015】また、本発明により発光素子が提供され、該発光素子は、上述した窒素化合物半導体積層物、該積層物の第2の結晶層上に形成され、かつ窒素化合物半導体からなる、電力から光出力を生じさせるための積層構造物、および積層構造物に電力を供給するための電極を備える。該発光素子は、たとえば半導体レーザである。

【0016】さらに、本発明により光ピックアップシステムが提供され、該システムは、光学系に光を供給するための装置として、本発明による発光素子、特に半導体レーザを備える。

【0017】また、本発明により窒素化合物半導体積層物の製造方法が提供される。該製造方法は、窒素化合物半導体からなる第1の結晶層上に、炭素の供給源、周期律表における第3族元素の供給源、および窒素の供給源から、炭素を不純物として含む窒素化合物半導体を形成する第1の工程、および該炭素の供給源の供給を停止し、第1の工程に連続して、周期律表における第3族元素の供給源および窒素の供給源から、窒素化合物半導体からなる第2の結晶層を形成する第2の工程を備える。この製造方法において、第1の工程および第2の工程は、有機金属気相成長法によって行われることが好ましい。

【0018】

【発明の実施の形態】典型的に、本発明による積層物は、図1に示すような構造を有する。窒素化合物半導体積層物10において、窒素化合物半導体からなる第1の結晶層11上には、炭素を不純物として含む窒素化合物半導体の中間層12が形成され、その上には、窒素化合物半導体からなる第2の結晶層13が形成される。中間層12は、第1および第2の結晶層の両方に接してい

る。一般に、中間層12は、第2の結晶層13より薄いものである。以下に説明するように、中間層12が、第2の結晶層13の表面を平滑にするのに寄与している。典型的には、第1の結晶層は、単結晶層であり、第2の結晶層は、エピタキシャル成長層である。

【0019】本発明による積層物において、第1の結晶層は、窒素化合物半導体基板であってもよいし、サファイア等の他の基板上に形成されたものであってもよい。第1の結晶層が基板を形成する場合、その厚みは、たとえば20~2000 $\mu\text{m}$ であり、好ましくは100~500 $\mu\text{m}$ である。一方、第1の結晶層が、サファイア等の他の基板上に形成される場合、その厚みは、たとえば3~500 $\mu\text{m}$ であり、好ましくは10~200 $\mu\text{m}$ である。第1の結晶層は、窒化ガリウム(GaN)、窒化インジウム(InN)、窒化アルミニウム(AlN)、InGa<sub>x</sub>N、AlGa<sub>x</sub>N、InGa<sub>x</sub>AlN等から形成できる。典型的には、第1の結晶層は、ガリウムおよび窒素を主成分とする。特にGaNは、第1の結晶層に好ましい。また、第1の結晶層の好ましい材料として、AlGa<sub>x</sub>N、InGa<sub>x</sub>N、InGa<sub>x</sub>AlNなど、GaNにおけるGaの一部がAl、Inまたはそれら両方で置換された窒素化合物半導体がある。第1の結晶層は、適当な導電型(典型的にはn型)の不純物を適当な密度で含んでもよい。

【0020】本発明による積層物において、炭素をドーピングした窒素化合物半導体からなる中間層は、その上に形成される第2の結晶層の表面を平坦にする役割を果たしている。この中間層を介して第1の結晶層上に第2の結晶層を設ければ、微小領域でそれぞれ発生する不安定な結晶面を統合することができ、第2の結晶層の表面を平坦にすることができる。後述するように、この中間層に起因してもたらされる極めて平坦な表面は、発光素子において発光ムラを低減し、均一な発光特性および強い発光強度をもたらす得る。

【0021】中間層を形成する窒素化合物半導体には、Ga<sub>1-x</sub>N、Al<sub>y</sub>Ga<sub>1-x-y</sub>N(0<x<1)、In<sub>y</sub>Ga<sub>1-x-y</sub>N(0<y<1)、Al<sub>z</sub>N、In<sub>z</sub>N、In<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>Al<sub>1-x-y-z</sub>N(0≤x≤1、0≤y≤1、0≤x+y≤1)などがある。GaNおよびAl<sub>y</sub>Ga<sub>1-x-y</sub>N(0≤x≤0.9)は中間層の材料としてより好ましい。後述するように、中間層に適当な組成の窒素化合物半導体を使用することによって、極めて平坦な表面を有する積層物または素子構造物を得ることができる。平坦な表面は、発光素子において、発光強度の面内均一性を向上させ、発光強度を高める。

【0022】図2は、発光素子のための窒素化合物半導体積層物を二次イオン質量分析法(SIMS)によって分析した結果を示している。図2においてピークが、炭素を不純物として含む中間層の部分を表している。したがって、向かってピークの右側は、第1の結晶層(たと

えば、GaN基板)を表し、ピークの左側は、第2の結晶層(たとえば、発光素子のための窒素化合物半導体層)を表している。典型的に、本発明による積層物は、図2に示すように、第1の結晶層と第2の結晶層との間に、それらの層より炭素濃度が顕著に高い中間層を挟んだ構造を有する。典型的に、中間層における炭素濃度の分布は、図2に示すようであり、そこにおいて、炭素濃度は、中間層のいずれかの位置(たとえば中間層の真ん中の位置)で最高値となり、その点から第1および第2の結晶層にそれぞれいくにしたがって、減少する。本発明において、中間層は、第1および第2の結晶層に比べて炭素濃度が顕著に高い層といえることができるが、その厚みは、炭素濃度の分布のため、はっきりとした値として特定することが困難であるかもしれない。そこで、本明細書では、以下のようにして求めた値を中間層の厚みとして定義する。まず、SIMS分析により図2に示すような深さに対する炭素濃度の分布を求める。次いで、得られたチャートのうち、炭素濃度のピークに着目し、図3に示すように、ピークの最大値の1/2の値にあたる部分のピーク幅(半値幅)wを中間層の厚みと定義する(ただし、図3は、縦軸がリニアスケールである例を示しており、リニアスケールでない場合も、これに準じて1/2の値にあたる部分の幅から厚みを定義することができる)。ピークの最大値は、バックグラウンドに対する頂点の高さである。

【0023】本発明において、中間層の厚みは、第2の結晶層の結晶性を良好に保つことができるよう設定される。中間層の厚みは、一般的に5nm~500nmであり、好ましくは10nm~200nmである。これらの範囲内の厚みを有する中間層を用いることにより、微小領域において結晶面が独立して形成される影響を効果的に少なくし、平滑な表面を第2の結晶層に効果的にもたらしすることができる。また、これらの範囲内の厚みを有する中間層上に第2の結晶層を形成すれば、良好な結晶性および電気的特性を得ることができる。一方、中間層が極端に薄くなると、結晶面の統合により平滑な表面をもたらす効果が小さくなっていく。中間層が極端に厚くなると、第2の結晶層の結晶性が悪くなる可能性がある。

【0024】中間層に含まれる炭素の濃度は、 $5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ~ $5 \times 10^{23} \text{ cm}^{-3}$ が好ましい。この濃度範囲は、特に微小領域において結晶面が独立して形成される影響を効果的に少なくし、平滑な表面を第2の結晶層に効果的にもたらしすることができる。

【0025】本発明において、第2の結晶層は、窒化ガリウム(GaN)、窒化インジウム(InN)、窒化アルミニウム(AlN)、InGa<sub>x</sub>N、AlGa<sub>x</sub>N、InGa<sub>x</sub>AlN等から形成できる。典型的には、第2の結晶層は、ガリウムおよび窒素を主成分とする。特にGaNは、第2の結晶層に好ましい。また、第2の結晶層の好ましい材料として、AlGa<sub>x</sub>N、InGa<sub>x</sub>N、InGa<sub>x</sub>

AlNなど、GaNにおけるGaの一部がAl、Inまたはそれら両方で置換された窒素化合物半導体がある。第2の結晶層は、適当な導電型（典型的にはn型）の不純物を適当な密度で含んでいてもよい。第2の結晶層の厚みは、たとえば0.1〜10 $\mu$ mであり、好ましくは1〜5 $\mu$ mである。

【0026】本発明による窒素化合物半導体積層物は、素子の製造に有用なウェハとして提供できる。この場合、第2の結晶層は、典型的にはエピタキシャル成長層である。ウェハの表面（第2の結晶層の表面）に関し、表面粗さRaは、典型的には30nm未満であり、好ましくは20nm以下である。表面粗さRaの範囲は、典型的には1〜20nmであり、好ましくは1〜10nmである。ここで表面粗さは、中心線平均粗さであり、測定の間隔は、100 $\mu$ m〜1mm、典型的には300 $\mu$ mである。本実施例で記述しているRaは、Sloan社のDektak3STを用い、300 $\mu$ mのスキャンを行って測定した。

【0027】本発明による窒素化合物半導体積層物は、発光ダイオード、半導体レーザ等の発光素子、パワーデバイスなどを含む種々の素子に使用することができる。これらの素子において、典型的には、本発明による窒素化合物半導体積層物は、基板部分を構成する。本発明による窒素化合物半導体積層物は、素子表面の平坦度を飛躍的に向上させることができ、その結果、素子の性能を高めることができる。

【0028】特に、本発明による発光素子は、平坦度が顕著に向上した発光面を有することができる。そのような発光素子において、面内の発光分布（発光ムラ）は少なく、均一な発光特性を有し得る。また、そのような発光素子において、光の伝播における損失を低減することができる。特に、量子井戸型の発光素子において、そのような特性の向上は顕著であり得、安定で強い発光強度を得ることができる。発光素子は、光出力をもたらす任意の素子を含む。典型的な発光素子には、発光ダイオード、半導体レーザ等がある。典型的に、本発明は、ダブルヘテロ接合レーザ、特に量子井戸レーザに適用される。

【0029】具体的に、本発明による発光素子は、上述した窒素化合物半導体積層物、その第2の結晶層上に形成され、かつ窒素化合物半導体からなる、電力から光出力を生じさせるための積層構造物、および該積層構造物に電力を供給するための電極を備える。光出力のための積層構造物は、ダブルヘテロ接合構造において、n型クラッド層、活性層およびp型クラッド層を含む。活性層は、好ましくは量子井戸層である。電極は、p電極およびn電極を含む。本発明による窒素化合物半導体積層物を基板として用いる場合、電極（典型的にはn電極）を第1の結晶の表面上に形成することができる。

【0030】本発明による発光素子、特に半導体レーザ

は、光ピックアップシステムに有用である。具体的に、本発明により、上記発光素子を、光学系に光を供給するための装置として有する光ピックアップシステムが提供される。光学系は、用途に応じて適当な要素を含む。たとえば、光学系は、半導体レーザからの光を受けるコリメータレンズ、回折格子、偏光ビームスプリッタ、1/4波長板、対物レンズ、および光検出器を含む。光学系には、通常のものを使用することができる。光ピックアップシステムにおいて、本発明による半導体レーザ（たとえば、へき関面を有する半導体レーザ）は、安定した特性の遠視野像および近視野像を形成することができ、システムの読み取りおよび書き込み精度を向上させることができる。

【0031】本発明による窒素化合物半導体積層物は、第1の結晶層の厚みが100 $\mu$ mを超える場合、特に有効である。厚さが100 $\mu$ mを超える窒素化合物半導体基板（第1の結晶層）には、製作時に発生する微小なクラックや、集中した転位が多く存在し得る。本発明らの実験の結果、炭素を含む中間層は、微小クラックや転位の第2結晶層への影響を顕著に低減できることがわかった。

【0032】また、本発明による窒素化合物半導体積層物は、気相成長法により形成した第1の結晶層に対し、特に有効である。H-VPE法、MOCVD法などの気相成長法によって形成された厚い窒素化合物半導体の表面には、表面粗さRaが50nmを超える凹凸が存在し得る。この凹凸は、厚膜を得る過程において、窒素化合物半導体分子が気相中で凝集することに起因する。凹凸を有する表面上に直接、窒素化合物半導体の結晶層を形成すると、得られる結晶層の表面に、該凹凸がそのまま反映されるか、あるいは該凹凸が増幅されて現れることがある。本発明らの実験の結果、炭素を含む中間層が、そのような凹凸の影響を顕著に低減できることがわかった。

【0033】本発明による窒素化合物半導体積層物は、以下のようなプロセスによって調製できる。まず、窒素化合物半導体からなる第1の結晶層上に、炭素の供給源、周期律表における第3族元素の供給源、および窒素の供給源から、炭素を不純物として含む窒素化合物半導体を形成する。第1の結晶層は、気相成長法等により製造された窒素化合物半導体基板であってもよいし、サブファイア等の他の基板上に形成されたものであってもよい。炭素の供給源および第3族元素の供給源は、それぞれ、熱分解によって対応する元素を放出できる化合物、たとえば、有機化合物、ハロゲン化物、水素化物とすることができる。窒素の供給源は、熱分解によってNを供給できる化合物、好ましくはアンモニア（NH<sub>3</sub>）とすることができる。この工程により、第1の結晶層上に、炭素ドーパ窒素化合物半導体層が形成される。炭素のドーピング濃度は、炭素源の供給量および温度によって調

節することができる。次いで、この工程に連続して、炭素源の供給を停止し、第3族元素の供給源および窒素の供給源から、窒素化合物半導体からなる第2の結晶層を形成する。第3族元素の供給源および/または窒素の供給源は、炭素ドーピング層の形成の時と同じであることが好ましいが、異なってもよい。また、異なる第3族元素の供給源を追加してもよい。使用される典型的な第3族元素は、Ga、AlおよびInである。これらの工程は、有機金属気相成長法によって行うことが好ましい。

【0034】以下、本発明を具体例に基づいてさらに詳細に説明する。本発明の具体例において、窒素化合物半導体基板は、ハイドライド気相成長法(H-VPE法)、高圧合成法、昇華法等により製造することができる。窒素化合物半導体基板の材料には、窒化ガリウム(GaN)、窒化インジウム(InN)、窒化アルミニウム(AlN)、InGa<sub>N</sub>、AlGa<sub>N</sub>、InGaAlN等がある。典型的には、窒化ガリウム(GaN)が使用される。窒素化合物半導体基板にドーピングされる不純物には、シリコン(Si)、塩素(Cl)、マグネシウム(Mg)、酸素(O)等がある。素子を製造するため、ドーピングされた窒素化合物半導体基板がしばしば使用される。基板の表面は、上述した製造方法で得られたままでもよいし、物理的あるいは化学的に研磨されていてもよい。窒素化合物半導体の厚みが100μmを超える場合、当該半導体のみによって基板を構成することができる。一方、窒素化合物半導体の厚みが100μm以下の場合、サファイア等からなる下地の上に当該窒素化合物半導体の結晶層が形成された基板を好ましく使用できる。

#### 【0035】実施例1

要約すると、本実施例は、以下の工程を行った。H-VPE法を用いて、サファイア基板上に500μmの厚みでSiがドーピングされたGaN厚膜を形成した。GaN厚膜をサファイア基板からはずし、窒素化合物半導体基板として用いた。該基板上に、不純物として炭素を含むGaN膜、および約4μmの厚みを有するGaN膜をそれぞれ有機金属気相成長法(MOCVD法)を用いて形成した。以下、詳細なプロセスを記載する。

【0036】まず、洗浄を行った2インチ径のサファイア基板をH-VPE装置に導入し、1000℃で加熱した。加熱している基板に対して、800℃に熱したガリウム(Ga)中を通した塩化水素(HCl)3000CC/分と窒素ガス(N<sub>2</sub>)1000CC/分を約15分間流した後、アンモニア(NH<sub>3</sub>)を1000CC/分、ジクロロシラン(SiH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)を100nmol/分の流量で導入して、約2時間GaNを基板上に成長させた。次いで、塩化水素およびジクロロシランの供給を停止し、基板の温度を下げた。室温になった時点でアンモニアの供給を停止し、成長したGaN膜をサファイア基板と共にH-VPE装置より取り出した。このようにし

て成長したサファイア上のGaN膜は、サファイアとGaNとの熱膨張差のため、降温時にその殆どが自然に剥離した。自然剥離したGaN膜は、厚さが約400~500μmであった。以上の様にして得られたGaN厚膜の裏面(サファイア基板に接触していた側。以下、GaN基板裏面と称する)は、凹凸が激しいため、ダイヤモンド粉を用いて平らに研磨した。また、GaN厚膜の表面(上記裏面に対向する面。以下、GaN基板表面と称する)は、微小な六角状の凹凸をまばらに発生させていたが、大部分は目視で鏡面であった(以下、この得られた基板をGaN基板と称する)。

【0037】次に、GaN基板をアセトンおよびエタノールを用いて洗浄を行った後、MOCVD装置に導入し、GaN基板の表面上に、以下に示す手順で、炭素を含むGaN膜、および約4μmの厚みを有するGaN膜を順次成長させた。以下、図4を参照しながら説明を行う。まず、MOCVD装置内にセットされたGaN基板201に窒素5000cc/分と水素1000cc/分を流しながら、約15分の時間をかけて、800℃の温度に昇温した。その際、熱によりGaNが分解しないように、温度が400℃を越えた時点でアンモニアを4000cc/分の流量で導入した。温度が800℃に達すると、第3族元素用原料としてトリメチルガリウム(TM<sub>G</sub>)を20μmol/分、炭素材料として四臭化炭素(CBr<sub>4</sub>)を20μmol/分の流量でそれぞれ導入して、炭素ドーピングしたGaN膜202を約20nmの厚さで成長させた。その後、四臭化炭素の供給を停止し、基板の温度を1050℃に昇温し、トリメチルガリウムの供給量を100μmol/分に増加し、継続してGaN膜203の成長を始めた。このようにして、1時間かけて約4μmの厚みのGaN膜204の成長を行った。成長が終了すると、トリメチルガリウムの供給を停止し、基板の温度を下げた。基板の温度が室温になれば、アンモニアおよび窒素の供給を停止し、得られたGaNエピタキシャル成長膜を有するGaN基板を装置から取り出した。

【0038】得られた窒素化合物半導体積層物について、炭素ドーピングしたGaN膜202中の炭素濃度を二次イオン質量分析(SIMS)装置を用いて測定した結果、図2に示すようなチャートが得られた。当該層における炭素濃度は、約 $1 \times 10^{22}$  cm<sup>-3</sup>であった。上記プロセスにおいて、炭素をドーピングしたGaN膜の成長温度が、炭素をドーピングしていないGaN膜の成長温度よりも低い理由は、効率良く炭素をドーピングするためである。成長温度を上げて炭素をドーピングする場合、導入する四臭化炭素の量を増加する必要がある。一方、成長温度を下げて炭素をドーピングすれば、導入する四臭化炭素の量を低減することができた。得られたGaN膜204の表面の表面粗さRaは、約5nmであった。



## 【0039】実施例2

実施例1で得られたGa<sub>0.9</sub>N基板の上に、炭素ドーブ層およびGa<sub>0.9</sub>Nエピタキシャル成長層を形成し、その上に図5に示すような発光ダイオード(LED)を作製した。以下、製造プロセスを図5を参照しながら記述する。

【0040】まず、Ga<sub>0.9</sub>N基板にn型の導電性を持たせるため、常法に従い、不純物としてSiを基板にドーピングした。これにより、基板の下部に電極を形成することができ、光の取り出し等に有効である。導電性を有するSiドーブGa<sub>0.9</sub>N基板102をMOVCD装置にセットし、上述したGa<sub>0.9</sub>N膜と同様に、窒素5000cc/分と水素1000cc/分を流しながら、約15分の時間をかけて、800℃の温度に昇温した。その際、熱によりGa<sub>0.9</sub>Nが分解しないように、温度が400℃を越えた時点でアンモニアを4000cc/分の流量で導入した。温度が800℃に達すると、第3族元素原料としてトリメチルガリウム(TM<sub>0.9</sub>G)を20μmol/分、炭素材料として四臭化炭素(CBr<sub>4</sub>)を20μmol/分の流量でそれぞれ導入し、炭素ドーピングしたGa<sub>0.9</sub>N膜103を約20nmの厚さに成長させた。その後、四臭化炭素の供給を停止し、基板の温度を1050℃に昇温し、トリメチルガリウムの供給量を100μmol/分に増加し、モノシラン(SiH<sub>4</sub>)を5nmol/分で供給し、継続してGa<sub>0.9</sub>N膜901の成長を始めた。このようにして、1時間かけて約4μmの厚みのGa<sub>0.9</sub>N膜901の成長を行った後、トリメチルガリウムおよびモノシランの供給を停止し、基板の温度を約750℃まで下げた。基板温度が750℃になると、トリメチルガリウムおよびIn原料を供給し、3対のIn<sub>0.3</sub>Ga<sub>0.7</sub>N/In<sub>0.3</sub>Ga<sub>0.7</sub>Nより構成される発光層902を形成した。その後、トリメチルガリウムおよびIn原料の供給を停止し、再び成長温度を1050℃に昇温して、順次、30nm厚のAl<sub>0.3</sub>Ga<sub>0.7</sub>Nよりなるキャリアブロック層903、p型キャリア用ドーパントとしてMgを1×10<sup>18</sup>cm<sup>-3</sup>の濃度で有する0.3μm厚のp型Ga<sub>0.9</sub>Nコンタクト層904を形成した。Mgをドーピングするための材料として、ビスエチルクロベンタジエニルマグネシウム(EtCp<sub>2</sub>Mg)を使用した。また、In原料としてトリメチルインジウム、Al原料としてトリメチルアルミニウムを使用した。次いで、第3族元素原料の供給を停止し、基板温度を室温に降温して、LED層構造の調製を終了した。得られたLED構造の最表面に関し、表面粗さRaは、5nmであった。次いで、必要な電極を形成し、発光ダイオードを得た。得られた発光ダイオードにおいて、発光中心波長は460nmであった。発光面を顕微鏡で観察すると、面内は均一に発光しており、強度および色の発光ムラは観測できなかった。

## 【0041】比較例1

本比較例では、実施例1と同様の方法で作製したGa<sub>0.9</sub>N

基板上に、炭素をドーピングしたGa<sub>0.9</sub>N膜を形成せず、直接4μm厚みのGa<sub>0.9</sub>N膜を形成し、ついで、その上に、窒素化合物半導体発光素子を形成した。以下、プロセスを図6を参照しながら説明する。実施例1と同様、MOVCD装置内にセットされたGa<sub>0.9</sub>N基板201を、窒素5000cc/分と水素1000cc/分を流しながら、約15分の時間をかけて、1050℃の温度まで加熱した。その際、熱によりGa<sub>0.9</sub>Nが分解しないように、温度が400℃を越えた時点でアンモニアを4000cc/分の流量で導入した。温度が1050℃に達すると、第3族元素原料としてトリメチルガリウム(TM<sub>0.9</sub>G)を100μmol/分の流量で導入して、アンドープのGa<sub>0.9</sub>N膜212の成長を開始した。アンドープGa<sub>0.9</sub>N膜は、成長初期から六角錐形状の突起が多数発生しており、成長時間が経過するに従い、突起による凹凸は少しずつ増加する傾向にあった(213)。この凹凸は一定の値になるとそれ以上は増加しなかった。このようにして、1時間かけて約4μmの厚みのGa<sub>0.9</sub>N膜214を形成した。成長が終了するとトリメチルガリウムの供給を停止し、基板の温度を下げた。基板の温度が室温になったとき、アンモニアおよび窒素の供給を停止し、Ga<sub>0.9</sub>N基板を取り出した。炭素ドーブ層なしで、得られたGa<sub>0.9</sub>N膜214の表面粗さRaは、約30nmであった。

【0042】次に、実施例2と同様に、Ga<sub>0.9</sub>N膜上にLED構造を形成し、ついで電極を形成して発光ダイオードを得た。得られたLEDの表面には、六角錐形状の突起が多数発生しており、表面粗さRaは約30nmであった。得られたLEDの発光中心波長は460nmであった。その発光面を顕微鏡で観察すると、面内には、突起の形状に依存していると考えられる強度ムラおよび色ムラが観測された。

## 【0043】実施例3

本実施例では、炭素ドーブ層を形成する前に、Ga<sub>0.9</sub>N基板を高温で熱処理した。以下、図4を参照しながら、プロセスを説明する。H-VPE法を用いて実施例1と同様に作製したGa<sub>0.9</sub>N基板の裏面を、ダイヤモンド粉を用いて平らに研磨した後、アセトンおよびエタノールを用いて洗浄した。基板201をMOVCD装置に導入し、水素5000cc/分と、アンモニア3000cc/分を流しながら、約15分かけて、基板温度を1000℃に昇温した。昇温後、基板温度を1000℃に保持したまま、約10分、基板を加熱処理した。その後、水素の供給を停止し、窒素を5000cc/分で流し、アンモニアを3000cc/分で流しながら、約15分の時間をかけて、600℃の温度に降温させた。温度が600℃に達すると、第3族元素原料としてトリメチルガリウム(TM<sub>0.9</sub>G)を20μmol/分の流量、炭素原料として四臭化炭素(CBr<sub>4</sub>)を5μmol/分の流量でそれぞれ導入し、炭素ドーピングしたGa<sub>0.9</sub>N膜202を約20nmの厚さに形成した。その後、四臭化炭素の供給

を停止し、基板の温度を1050℃に昇温し、トリメチルガリウムの供給量を100 $\mu\text{mol}$ /分に増加し、継続してGa<sub>2</sub>N膜203の成長を開始した。このようにして、1時間かけて約4 $\mu\text{m}$ の厚みのGa<sub>2</sub>N膜204を形成した。次いで、トリメチルガリウムの供給を停止し、基板の温度を下げた。基板の温度が室温になったとき、アンモニアおよび窒素の供給を停止し、Ga<sub>2</sub>N膜を取り出した。炭素ドーピングしたGa<sub>2</sub>N膜202中の炭素濃度は、二次イオン質量分析(SIMS)装置を用いた分析の結果、 $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ であった。炭素をドーピングしたGa<sub>2</sub>N膜の成長温度が、炭素をドーピングしていないGa<sub>2</sub>N膜の成長温度よりも低い理由は、効率良く炭素をドーピングするためである。成長温度を上げて炭素をドーピングするためには、導入する四臭化炭素の量を増加する必要がある。一方、成長温度を下げて炭素をドーピングすれば、導入する四臭化炭素の量を低減することができる。

【0044】得られたGa<sub>2</sub>N膜204の表面粗さR<sub>a</sub>は、約5nmであった。この表面の平坦性は、良好である。Ga<sub>2</sub>N膜204は、微小なクラックや転位、研磨傷の影響が実質的になく、より好ましい表面を形成していた。水素およびアンモニアの存在下におけるGa<sub>2</sub>N基板の加熱処理によって、基板最表面の再配列が生じ、クラックや転位がほぼ消滅し得たと考えられた。この加熱処理は、アンモニアを含む雰囲気中で効果的に行うことができ、更には、水素が存在することがより好ましい。微小クラックや転位の消滅に加え、Ga<sub>2</sub>N基板の表面に存在する微小な凹凸のGa<sub>2</sub>N膜204への伝播が抑制されることも確認された。

【0045】基板の加熱処理による効果は、比較的高温において、基板表面の原子を再配列させ、微小クラック、転位、凹凸、傷等を消滅させることに起因し得る。さらなる実験の結果、この効果は、450～1100℃の温度における熱処理によって得られることがわかった。熱処理の雰囲気に関し、アンモニア、またはアンモニアと水素の混合物に対し、窒素等の不活性ガスを添加してもよい。また、水素の代わりに窒素を用いてもよい。ただし、窒素濃度が高くなると、基板表面が荒れる傾向にあった。アンモニア濃度は、雰囲気全体の1/2以下が好ましく、1/10以下がより好ましい。アンモニア濃度が高くなると、基板表面に团子状の析出物が形成されやすくなる。一方、アンモニア濃度が低いと、基板から窒素が抜けやすくなり、表面の荒れが生じ得る。

#### 【0046】実施例4

本実施例では、炭素を含む中間層の種類が、得られる発光素子の平坦性および発光特性に与える影響を調査した。実施例1と同様の方法により作製したGa<sub>2</sub>N基板上に、20nm厚さの炭素を含む中間層を介して、約4 $\mu\text{m}$ の厚みのGa<sub>2</sub>N膜を形成した。四臭化炭素の導入量を制御し、中間層における炭素ドーピング量が、それぞれ

$1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ および $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ である2種類の積層物を得た。また、比較のため、四臭化炭素を導入せずに基板上にGa<sub>2</sub>N膜を成長させた。中間層の窒素化合物半導体として、 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ および $\text{Al}_y\text{Ga}_{1-y}\text{N}$ を用い、 $x$ および $y$ の値を、 $0.35 \geq x \geq 0$ 、 $1 \geq y \geq 0$ の範囲で変え、組成の調節を行った。このうち、炭素を含む $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 膜を製造する際には、成長温度が高いと組成の調節が困難になるため、700℃で成長を行なった。Al原料として、トリメチルアルミニウム(TMA)を使用し、In原料としてトリメチルインジウム(TMI)を使用した。最終的に得られたGa<sub>2</sub>N膜の表面粗さを測定し、炭素を含む中間層の組成と表面粗さとの関係を評価した。得られた結果を図7および図8に示す。図7を参照すると、明らかに、炭素を含む $\text{Al}_y\text{Ga}_{1-y}\text{N}$  ( $1 \geq y \geq 0$ )を介してGa<sub>2</sub>N膜を成長させると、該Ga<sub>2</sub>N膜の表面の凹凸が低減されていることがわかる。しかし、Al組成比が0.3を超えると、中間層自体の抵抗が高くなり、発光素子を形成するとき、基板下部に電極を形成することが困難になる。また、Ga<sub>2</sub>N基板を使用する場合、中間層のAl組成比が高くなると、中間層自体にクラック等が発生し得、格子不整合の影響による転位が発生しやすくなる。それらは、発光に起因するキャリアを消滅させるため、発光素子の発光効率が低下し得る。したがって、中間層に $\text{Al}_y\text{Ga}_{1-y}\text{N}$ を用い、その上に発光素子を形成する場合、望まれるAl組成比は0.3以下である。一方、図8に示すように、中間層に $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ を用いる場合、In組成比が0.35以下 ( $x \leq 0.35$ )であれば、中間層の作用により、表面の平坦性は顕著に向上する。しかし、In組成比が増加するに従い、全般的に表面の荒れが増加する傾向にあり、中間層の効果は薄くなり得る。また、得られる発光素子の表面粗さと発光ムラには顕著な相関があり、表面粗さの大きい発光素子は、発光ムラが大きくなる傾向を示している。

#### 【0047】実施例5

本実施例では、中間層の厚さが、その上にエピタキシャル成長されたGa<sub>2</sub>N膜の表面粗さ、ならびにその上に形成された発光素子の表面粗さおよび発光特性に、どのように影響を与えるか調査した。中間層にはGa<sub>2</sub>NまたはAl<sub>2</sub>Nを使用した。中間層の炭素濃度を $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ に固定し、中間層の膜厚を変化させた。上記と同様、Ga<sub>2</sub>N基板上に、種々の厚みの中間層を形成し、その上に約4 $\mu\text{m}$ の厚みのGa<sub>2</sub>N膜をエピタキシャル成長させた。中間層の厚みは、製造時間に比例して厚くなるため、製造時間を調節することにより膜厚の制御を行った。得られた積層物について表面粗さR<sub>a</sub>を測定した。図9に、中間層であるGa<sub>2</sub>N膜およびAl<sub>2</sub>N膜の厚みと、表面粗さとの関係を示す。Ga<sub>2</sub>NおよびAl<sub>2</sub>Nのいずれの場合も、中間層を設けることにより得られる積層物の表面粗さは小さくなっている。特に、中間層の厚み

が5nm~500nmの範囲で、顕著に表面粗さが小さくなっていることがわかる。実施例1と同様に、発光素子を作製し発光特性の評価を行った。その結果、表面粗さと発光素子の発光ムラには顕著な相関があり、表面粗さの大きい発光素子は発光ムラが大きくなる結果が得られた。また、発光層に量子井戸を用いる場合、特に中間層の厚みが10nm~200nm以下の範囲で発光強度が最も強く安定になる傾向がみられた。この範囲で、中間層上に形成される窒素化合物半導体発光素子の表面凹凸が最も小さくなり、量子井戸が均一に形成され、発光の効率向上がもたらされているためであると推測された。

#### 【0048】実施例8

本実施例では、中間層の炭素濃度が、Ga<sub>2</sub>N膜の表面、ならびに発光素子の表面および特性に与える影響を調査した。中間層の炭素濃度を制御する方法として、以下の2種の方法を比較した。一つの方法は、中間層を形成するときの温度を一定にし、ドーピング材料である四炭化臭素の添加量を変化させる方法であり、もう一つの方法は、中間層を形成するときの温度を変化させ、ドーピング材料である四炭化臭素の添加量を一定にする方法である。

【0049】まず、前者の方法について記述する。Ga<sub>2</sub>N基板をMOCVD装置に導入し、窒素5000cc/分と水素1000cc/分を流しながら、約15分の時間をかけて、700℃の温度に昇温した。その際、熱によりGa<sub>2</sub>Nが分解しないように、温度が400℃を越えた時点でアンモニアを4000cc/分の流量で導入した。温度が700℃に達すると、TMGを20μmol/分、CBr<sub>4</sub>を0.2μmol/分~200μmol/分の流量でそれぞれ導入し、種々の濃度で炭素ドーピングしたGa<sub>2</sub>N膜を約20nmの厚さで形成した。その後、CBr<sub>4</sub>の供給を停止し、基板の温度を1050℃に昇温し、TMGの供給量を100μmol/分に増加し、継続してGa<sub>2</sub>N膜の成長を始め、1時間かけて約4μmの厚みのGa<sub>2</sub>N膜を形成した。次いで、TMGの供給を停止し、基板の温度を下げた。基板の温度が室温になったとき、アンモニアおよび窒素の供給を停止し、Ga<sub>2</sub>N基板を取り出した。また、比較のため、上記プロセスにおいてCBr<sub>4</sub>を供給せずに基板上にGa<sub>2</sub>N膜を成長させた。得られた積層物について、中間層の炭素濃度を、SIMSを用いて測定した。その結果、中間層の炭素濃度は、添加するCBr<sub>4</sub>の量が増加するに従い、 $1 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3} \sim 1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ の範囲で増加する傾向にあった。なお、SIMSの検出限界以下の値を濃度0とした。得られたGa<sub>2</sub>N膜の表面粗さを測定した結果(701)を図10に示す。

【0050】次に、中間層形成時の温度を変化させて炭素濃度を制御する方法を示す。Ga<sub>2</sub>N基板をMOCVD装置に導入し、窒素5000cc/分と水素1000cc

cc/分を流しながら、約15分の時間をかけて、500℃~1000℃の温度に昇温した。その際、熱によりGa<sub>2</sub>Nが分解しないように、温度が400℃を越えた時点でアンモニアを4000cc/分の流量で導入した。基板が500~1000℃の間の設定温度に達すると、TMGを20μmol/分、CBr<sub>4</sub>を20μmol/分の流量でそれぞれ導入して、種々の濃度で炭素ドーピングしたGa<sub>2</sub>N膜を約20nmの厚さで形成した。比較のため、CBr<sub>4</sub>を添加していない試料も1つ作製した。その後、CBr<sub>4</sub>の供給を停止し、基板の温度を1050℃に上げ、TMGの供給量を100μmol/分に増加し、継続してGa<sub>2</sub>N膜を成長させた。1時間かけて約4μmの厚みのGa<sub>2</sub>N膜を形成した後、TMGの供給を停止し、基板の温度を下げた。基板の温度が室温になったとき、アンモニアおよび窒素の供給を停止し、Ga<sub>2</sub>N基板を取り出した。得られた積層物について、中間層中の炭素濃度を、SIMSを用いて測定した。その結果、炭素濃度は、ドーピング時の設定温度が低くなるに従い、 $1 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3} \sim 1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ の範囲で増加する傾向にあった。なお、SIMSの検出限界以下の値を濃度0とした。得られたGa<sub>2</sub>N膜の表面粗さを測定した結果(702)を図10に示す。

【0051】図10から、炭素濃度が $1 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3} \sim 5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ の範囲で、炭素を添加しない場合に比べ、得られたGa<sub>2</sub>N膜の表面の平坦性が明らかに向上していることが分かる。炭素濃度が $5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ を越えると、表面粗さは、炭素ドーピングしていないものと同程度まで増加してきている。これは、不純物濃度が多くなりすぎて、Ga<sub>2</sub>N膜自体の結晶性が損なわれたためであると考えられる。これらの傾向は、図10において曲線701および曲線702を比較すると、中間層の成長温度には依存せず、炭素濃度だけに依存していることがわかる。

【0052】得られた積層物について、実施例2と同様に、発光素子を作製し、発光特性を評価した。その結果、表面の凹凸と発光素子の発光ムラには顕著な相関関係があり、表面凹凸の大きい発光素子は発光ムラが大きくなる結果が得られた。

【0053】上述した一連の実施例では、H-VPB法により作製した厚膜Ga<sub>2</sub>Nを基板として使用した。しかし、本発明は、他の方法たとえばMOCVD法を用いて作製した20μmを越える厚さのGa<sub>2</sub>N基板についても同様の効果が得られる。また、単結晶膜であれば、Ga<sub>2</sub>Nに限らず、AlN等、他の窒素化合物半導体を使用してもよい。また、窒素化合物半導体基板には不純物として、シリコン(Si)、酸素(O)、マグネシウム(Mg)、水素(H)、塩素(Cl)、臭素(Br)、亜鉛(Zn)、ヒ素(As)、リン(P)、セレン(Se)等を含んでいてもよい。

#### 【0054】実施例7



本実施例では、Ga<sub>0.9</sub>N<sub>0.1</sub>基板上に、炭素ドーブGa<sub>0.9</sub>N<sub>0.1</sub>膜を介して、レーザダイオードを作製した。以下、プロセスを図11を参照しながら説明する。実施例1と同様の方法で、H<sub>2</sub>-VPE法によりサファイア基板上にGa<sub>0.9</sub>N<sub>0.1</sub>厚膜を成長させた後、得られた厚膜の両面を研磨してGa<sub>0.9</sub>N<sub>0.1</sub>基板102を作製した。厚膜成長の際、基板にn型の導電性を持たせるため、不純物としてシリコン(Si)を $5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ の濃度になるように添加した。Siは添加用材料として100ppmに窒素で希釈したジクロロシラン(SiH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)を用い、これを約100cc/分で成長中に導入することで上記濃度のSi添加が可能であった。得られたGa<sub>0.9</sub>N<sub>0.1</sub>基板102をMOCVD装置に導入し、その後、実施例1と同様の方法で20nmの厚さを有する $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ の濃度で炭素を含むGa<sub>0.9</sub>N<sub>0.1</sub>膜103を800℃で形成した。その後、温度を1050℃に昇温し、引き続いて、Siを $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ の濃度で含有するn型Ga<sub>0.9</sub>N<sub>0.1</sub>膜104を3μmの厚みで形成した。Siを添加する手段として、100ppmに水素で希釈したモノシラン(SiH<sub>4</sub>)を用い、これを成長中に100cc/分で導入することにより、上記濃度のSi添加が可能になった。つぎに成長温度を800℃に下げ、クラックを低減する目的で、50nm厚でSiをドーピングしたIn<sub>0.15</sub>Ga<sub>0.85</sub>N膜105を成長させ、その後、成長温度を再度1050℃に上げて、n型クラッド層106となる0.7μm厚のSiドーピングしたn型Al<sub>0.15</sub>Ga<sub>0.85</sub>Nを堆積させた。In原料として、トリメチルインジウム(TMI)、Al原料として、トリメチルアルミニウム(TMA)を使用した。n型クラッド層106の成長後、0.1μm厚のn型Ga<sub>0.9</sub>N光ガイド層107を成長させ、成長温度を750℃に下げ、3対のIn<sub>0.15</sub>Ga<sub>0.85</sub>N/In<sub>0.15</sub>Ga<sub>0.85</sub>Nより構成される発光層108を成長させた。再び成長温度を1050℃に上げ、順次、30nm厚のAl<sub>0.15</sub>Ga<sub>0.85</sub>Nよりなるキャリアブロック層109、Mgをドーピングした $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ のp型キャリアを有する0.1μm厚のp型Ga<sub>0.9</sub>N光ガイド層110、0.5μm厚のMgドーピングしたp型Al<sub>0.15</sub>Ga<sub>0.85</sub>Nクラッド層111、0.1μm厚のMgドーピングしたp型Ga<sub>0.9</sub>Nコンタクト層114を成長させた。Mg添加用材料として、ビスエチルシクロペンタジエニルマグネシウム(EtCp2Mg)を使用した。実施例1と同様に室温に下げ、レーザ層構造を有する複合膜の製造を終了した。得られたレーザ層構造において最上層の表面粗さRaは約5nmであった。得られたレーザ層構造について、フォトリソグラフィと反応性イオンエッチング法により、p型コンタクト層とp型クラッド層の一部をエッチングして、幅3μmのリッジを形成した。その後、絶縁膜としてSiO<sub>2</sub>膜112を部分的にコーティングし、Au/Pdからなるp型コンタクト用電極113を形成し、基板102の裏面にAlからなるn型コンタクト用

電極101を形成した。約500μmのキャビティ長になるように開けを行い、レーザ素子を得た。得られたレーザ素子の閾値電圧は8Vで、閾値電流は50mAであった。比較のために、炭素を含むGa<sub>0.9</sub>N<sub>0.1</sub>膜を介さずに、直接Ga<sub>0.9</sub>N<sub>0.1</sub>基板上に上述した方法でレーザ構造を形成し、レーザ素子を得た。得られたレーザ構造における最表層の表面粗さRaは20nmであった。得られたレーザ素子の閾値電圧は8Vで、これは炭素ドーブ中間層を有するものとほぼ同等の値である。しかし、その閾値電流は80mAであり、これは炭素ドーブ中間層を有するものより高い。閾値電流が高くなった理由としては、レーザ構造膜の表面粗さが大きくなることにより、レーザ素子内部を伝播する光の分散が大きくなること、および膜の平坦性が低下したことにより、面内の発光強度および波長に分布が生じ、発光ムラが生じることが考えられる。

【0055】発光ダイオード(LED)についても、中間層の形成により、ダイオード表面の平坦性を向上させることができた。そして、発光面内の発光強度分布および発光波長分布が低減した。発光ダイオードの場合、特に凹凸があると、凸部と凹部で5nm以上の発光波長の差が生じている。表面の平坦度を向上させることにより、発光効率が高くなり、波長の半値幅が狭くなった。

#### 【0056】実施例8

上記実施例では、サファイア基板を除去して得られるフリースタンドイングのGa<sub>0.9</sub>N<sub>0.1</sub>基板を使用した。しかし、表面粗さの改善には、第1の結晶層としてフリースタンドイングの基板が必須であるわけではない。たとえば、図12に示すように、サファイア116上に、20μmの厚さのGa<sub>0.9</sub>N<sub>0.1</sub>基板層102を形成し、その上に実施例7と同様の方法で積層構造を形成し、レーザ素子を得た。この構造では、n電極をGa<sub>0.9</sub>N<sub>0.1</sub>基板層102上に設けることができないため、反応性イオンエッチングにより表面からn型Ga<sub>0.9</sub>N<sub>0.1</sub>膜104に至るまでエッチングを行い、露出させたn型Ga<sub>0.9</sub>N<sub>0.1</sub>膜104にAlを堆積して、n型コンタクト用電極101を形成した。得られたレーザ素子の閾値電圧および閾値電流は、実施例7のレーザ素子とほぼ同等であった。

#### 【0057】実施例9

実施例7で得られた半導体レーザを用いて、光ピックアップのシステムを構成した。使用されるレーザは、窒素化合物半導体を用いたレーザとしては、素子内の発光強度分布が少ないため、安定した特性の遠視野像および近視野像を形成できた。本発明によるレーザを用いた光ピックアップシステムは、従来の窒素化合物半導体レーザを用いた光ピックアップシステムよりも、読み取り精度および書き込み精度において、より良好な特性を示した。本発明による光ピックアップは、パーソナルコンピュータのCD、CD-R、CD-R-RW等の記録メディアや、ゲーム機、ムービー、デジタルビデオディスク

等の記録メディアの記録および再生に好ましく使用することができる。

【0058】

【発明の効果】本発明によると、窒素化合物半導体素子の表面の平坦性を向上させることができる。また、本発明を使用した半導体レーザ、発光ダイオード等の発光素子は、閾値電流を低下させることができ、そのため安定した特性を示すことができる。また、本発明を用いた発光素子においては、発光面内の強度および波長の分布が低減できる。本発明によるレーザ素子を光ピックアップシステムに使用すれば、その読み取りおよび書き込み精度を向上させることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明による窒素化合物半導体積層物の一具体例を示す概略断面図である。

【図2】 本発明による窒素化合物半導体積層物において、中間層の炭素濃度分布を示すSIMS分析チャートである。

【図3】 SIMS分析チャートから中間層の厚みを規定するためのプロセスを示す概略図である。

【図4】 本発明による窒素化合物半導体積層物を製造するプロセスを示す概略断面図である。

【図5】 本発明による発光素子の一具体例を示す概略断面図である。

【図6】 従来の膜形成プロセスを示す概略断面図である。

\*

\*【図7】 中間層のAl組成比と、得られる構造物の表面粗さとの関係を示す図である。

【図8】 中間層のIn組成比と、得られる構造物の表面粗さとの関係を示す図である。

【図9】 中間層の厚みと、得られる構造物の表面粗さとの関係を示す図である。

【図10】 中間層の炭素濃度と、得られる構造物の表面粗さとの関係を示す図である。

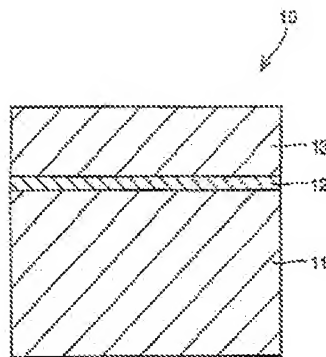
【図11】 本発明による半導体レーザの一具体例を示す概略断面図である。

【図12】 本発明による半導体レーザのもう一つの具体例を示す概略断面図である。

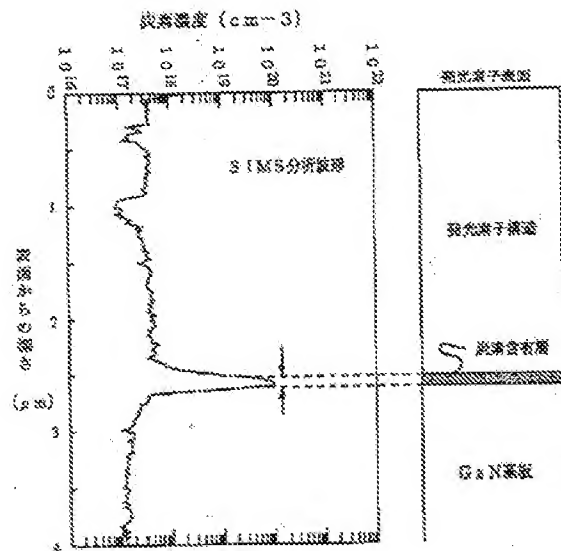
【符号の説明】

10 窒素化合物半導体積層物、11 第1の結晶層、12 中間層、13 第2の結晶層、101 nコンタクト電極、102 窒素化合物半導体基板、103 炭素を含む窒素化合物半導体膜、104 n型Ga<sub>0.5</sub>N膜、105 In<sub>0.5</sub>Ga<sub>0.5</sub>Nクラッド防止層、106 n型Al<sub>0.5</sub>Ga<sub>0.5</sub>Nクラッド層、107 n型Ga<sub>0.5</sub>N光ガイド層、108 In<sub>0.5</sub>Ga<sub>0.5</sub>N/In<sub>0.5</sub>Ga<sub>0.5</sub>Nよりなる発光層、109 Al<sub>0.5</sub>Ga<sub>0.5</sub>Nキャリアプロダクト層、110 p型Ga<sub>0.5</sub>N光ガイド層、111 p型Al<sub>0.5</sub>Ga<sub>0.5</sub>Nクラッド層、112 SiO<sub>2</sub>絶縁膜、113 p型コンタクト電極、114 p型Ga<sub>0.5</sub>Nコンタクト層。

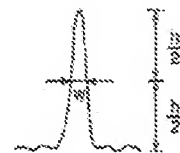
【図1】



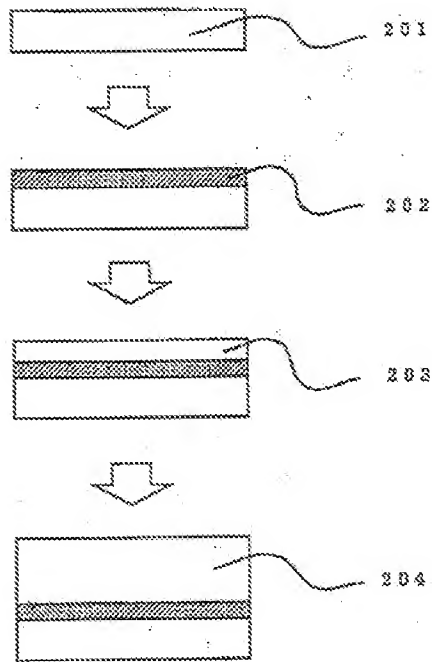
【図2】



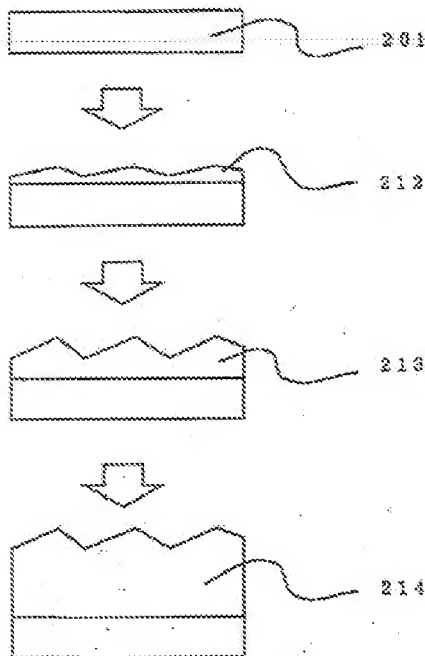
【図3】



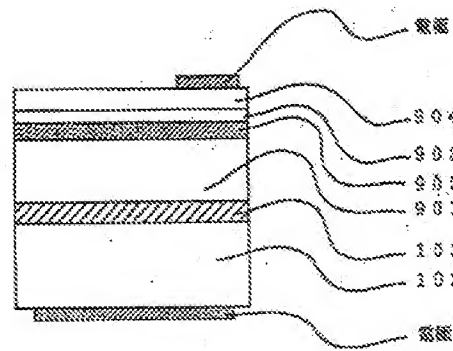
【図4】



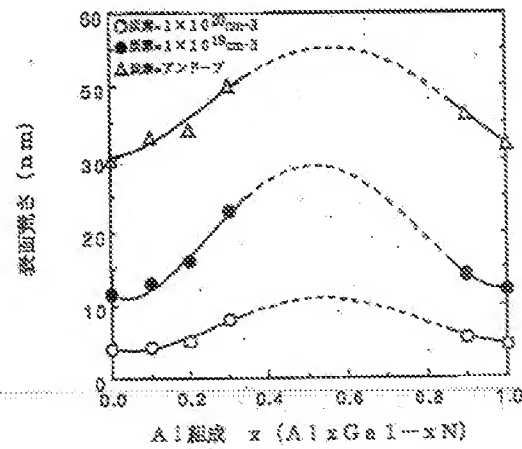
【図5】



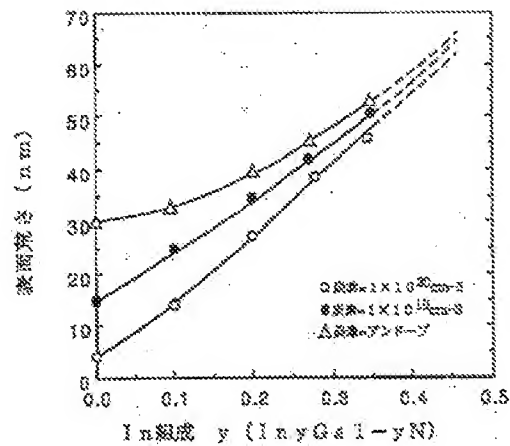
【図6】



【図7】

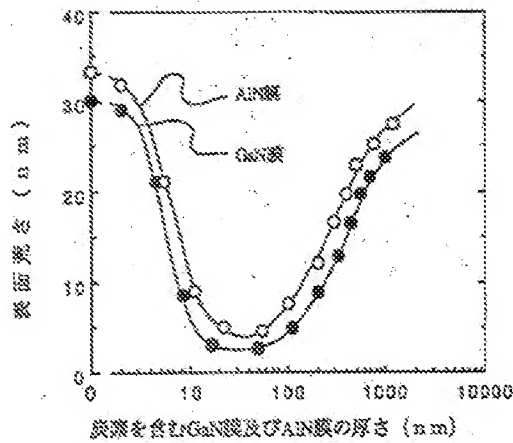


【図8】

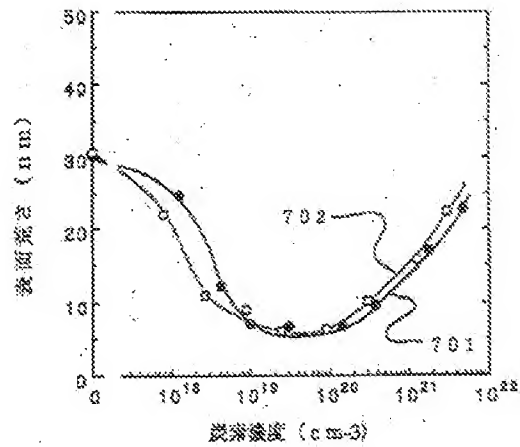




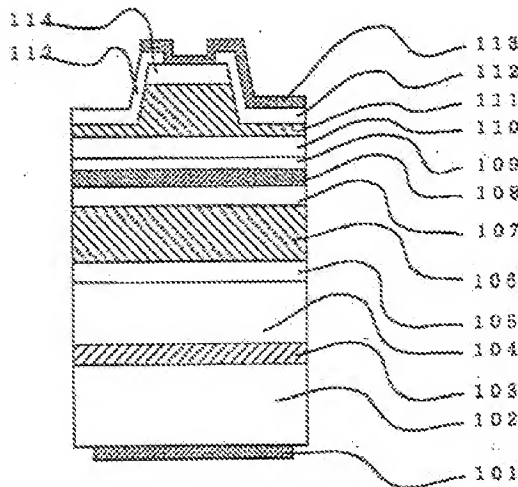
【図9】



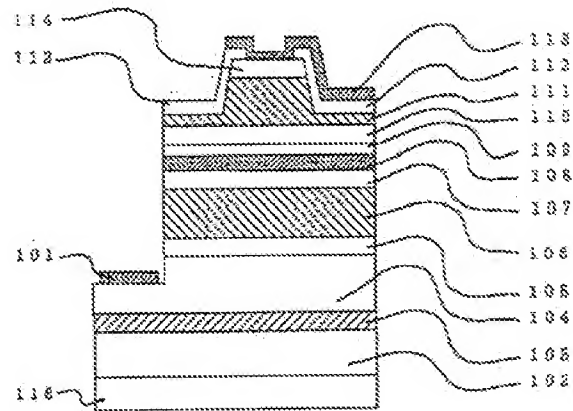
【図10】



【図11】



【図12】



フロントページの続き

(72)発明者 上田 吉裕  
大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号 シ  
ャープ株式会社内

(72)発明者 津田 有三  
大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号 シ  
ャープ株式会社内

(72)発明者 小可 淳  
大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号 シ  
ャープ株式会社内

(72)発明者 荒木 正治  
大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号 シ  
ャープ株式会社内

(72)発明者 元木 健作  
兵庫県伊丹市昆陽北一丁目1番1号 住友  
電気工業株式会社伊丹製作所内

F ターム(参考) 4K030 AA11 BA39 BB12 CA05 FA10  
JA01 JA06 LA14  
SF041 AA40 CA03 CA34 CA40 CA48  
CA57 CA65  
SF045 AA02 AA04 AB14 AB17 AC07  
AC12 AC15 AC19 AD12 AF04  
AF09 BB12 CA11 CA12 DA53  
DA63  
SF073 AA11 AA13 AA45 AA51 AA74  
BA05 CA07 CB02 CB19 DA05  
DA35 EA29